

RAPPORT D'ÉTUDE
DRS-10-100887-12619A

01/12/2010

**Etat de l'art et analyse des risques pour un
stockage de CO₂ en aquifère salin**

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

ETAT DE L'ART ET ANALYSE DES RISQUES POUR UN STOCKAGE DE CO2 EN AQUIFERE SALIN

Direction des Risques du Sol et du Sous-sol

Programme 190 : EVARISTE

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

- Olivier BOUR de l'unité COSM (Comportement des contaminants dans les Sols et les Matériaux) de la Direction des Risques Chroniques,
- Alain THORAVAL de l'unité RNOS (Risques Naturels et Ouvrages Souterrains) de la Direction des Risques du Sol et du sous-sol.

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation

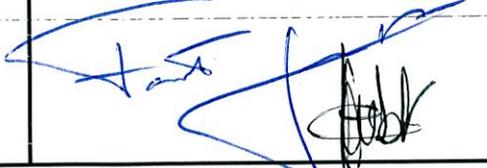
DRS	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	R. FARRET, P.GOMBERT, C. HULOT	M. GHOREYCHI	P. TOULHOAT
Qualité	Chef de projet CO ₂ , Responsable de l'unité ESEG à la Direction des Risques du Sol et du sous-sol, Ingénieur à l'unité ISAE à la Direction des Risques Chroniques	Directeur des Risques du Sol et du sous-sol,	Directeur Scientifique de l'INERIS
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	15
2. GENERALITES SUR LE STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO2	17
2.1 Lutte contre le changement climatique	17
2.2 Description de la filière captage-transport-stockage	19
2.3 Captage du CO ₂	20
2.4 Stockage du CO ₂	22
2.4.1 Capacité de stockage	22
2.4.2 Aquifères salins profonds et processus de piégeage	24
2.4.3 Gisements déplétés d'hydrocarbures	27
2.4.4 Roche-couverture	29
3. APPLICATION DE L'ANALYSE DE RISQUES AU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO₂.....	33
3.1 Généralités et définitions sur l'analyse des risques	33
3.2 Objectif et Méthode employée pour la présente étude	35
3.2.2 Niveaux critiques et débits critiques	40
3.2.3 Modèle conceptuel	42
3.3 Caractérisation du fluide injecté et des substances annexes	45
3.3.1 Les différents types de substances annexes	45
3.3.2 Le cas particulier des impuretés « primaires »	45
3.4 Retour d'expérience.....	48
3.4.1 Analyse de l'accidentologie	48
3.4.2 Analyse des analogues industriels	49
3.4.3 Analyse des analogues naturels.....	50
3.5 Présentation des principaux aléas liés au stockage de CO ₂	51
3.5.1 Les phénomènes impactants : une typologie.....	51
3.5.2 Les aléas liés au puits d'injection	57
3.5.3 Les aléas mécaniques, source potentielle de scénarios de fuite	62
4. CARACTERISATION DES FLUIDES ET DES POSSIBLES EVOLUTIONS GEOCHIMIQUES	69
4.1 Saumures profondes	69
4.1.1 Nature et origine	69
4.1.2 Analyses de saumures profondes	70
4.2 Fluides thermominéraux analogues.....	70
4.2.1 Fluides thermominéraux pauvres en CO ₂	71
4.2.2 Fluides thermominéraux riches en CO ₂	73
4.3 Processus hydrogéochimiques.....	78
4.3.1 Remobilisation d'éléments trace.....	78
4.4 Processus microbiologiques	93

4.4.1 Flore bactérienne de subsurface	93
4.4.2 Flore bactérienne profonde	93
5. CARACTERISATION DES CIBLES ET DES SCENARIOS DE MIGRATION DES FLUIDES	95
5.1 Caractérisation des cibles	95
5.1.1 Aquifères	95
5.1.2 Ecosystèmes et Eaux de surface	96
5.1.3 Populations humaines	97
5.2 Synthèse des scénarios de migration retenus	97
5.2.1 Caractéristiques principales des scénarios retenus	97
5.2.2 Hypothèses de modélisation des scénarios de fuite	100
5.2.3 Période de référence	102
5.2.4 Zone d'influence	102
5.2.5 Codes de calcul utilisés	103
5.3 Scénarios de fuites en situation normale	104
5.3.1 Scénario n°1 : fuites ponctuelles de CO ₂ par un puits colmaté en conditions normales	105
5.3.2 Scénario n°2 : fuites diffuses de CO ₂ à travers la couverture en conditions normales	108
5.3.3 Scénario n°3 : rejet ponctuel de saumure par un puits extracteur en conditions normales	108
5.4 Scénarios de fuites en conditions altérées	109
5.4.1 Scénario n°4 : fuite ponctuelle de CO ₂ par un puits extérieur au stockage en conditions altérées	110
5.4.2 Scénario n°5 : fuites ponctuelles de CO ₂ par une faille en conditions altérées	114
5.4.3 Scénario n°6 : fuites ponctuelles de saumure contaminée en conditions altérées	117
6. HIERARCHISATION DES IMPACTS SANITAIRES LIES AUX FUITES DE FLUIDES	119
6.1 Démarche globale et choix des substances	119
6.2 Impact sanitaire des émissions de fluides profonds vers les compartiments sus-jacents	119
6.2.1 Démarche pour l'impact sanitaire	119
6.2.2 Impact sanitaire des émissions de CO ₂ et d'impuretés dans les aquifères sus-jacents	122
6.2.3 Impact sanitaire des émissions de CO ₂ et d'impuretés vers le compartiment atmosphérique	126
6.3 Synthèse	129
7. CONCLUSION	131
8. BIBLIOGRAPHIE	135
9. ANNEXES	147

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Emissions et capacités de stockage (sauf mention contraire, la source est le rapport IPCC, 2006)	22
Tableau 2. Inventaire des impuretés potentiellement co-injectables (d'après IFP, 2007)	47
Tableau 3. Concentrations retenues pour les principales impuretés, par traitement des mesures à l'émission dans les fumées de rejets industriels (d'après CITEPA, 2009)	47
<i>Tableau 4. Synthèse des phénomènes impactants et de leurs caractéristiques</i>	54
Tableau 5. Composition de l'eau de formation du projet MOVECBM en Pologne (Giraud, 2007)	70
Tableau 6. Valeurs initiales de concentration de saumures profondes ou d'analogues naturels pauvres en CO ₂ (Zuddas, 2009) - <i>valeurs en mg/l (sauf mention contraire)</i>	71
Tableau 7. Concentrations de saumures profondes riches en CO ₂ (Zuddas, 2009)	76
<i>Tableau 8. Composition chimique des gaz (% mole) dans les grès de Frio B et C (d'après Zuddas, 2009).</i>	85
Tableau 9. Synthèse des scénarios de fuites pris en compte	98
Tableau 10. Paramètres du modèle de référence	100
<i>Tableau 11 .Estimation des perméabilités et des paramètres du modèle de van Genuchten.</i>	101
<i>Tableau 12. Effets du CO₂ sur l'organisme humain en fonction de sa concentration dans l'air</i>	4
<i>Tableau 13. Influence de certains paramètres sur les émissions industrielles (CITEPA, 2009)</i>	4
Tableau 14. Facteurs d'émissions, basées sur la nature des combustibles, relatifs à la production d'électricité par chaudières de centrales thermiques (g / GJ) (CITEPA, 2009).....	7
Tableau 15 : Facteur d'émission en ETM, basées sur la nature de combustibles, relatives à la production d'électricité par chaudières de centrales thermiques (mg / GJ) (CITEPA, 2009)	8
Tableau 16. Emissions en POP, basées sur la nature de combustibles, relatives à la production d'électricité par chaudières de centrales thermiques (µg / GJ) (CITEPA, 2009).....	8
Tableau 17 : Emissions, basées sur la nature de combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaires à l'activité de raffinage du pétrole et aux procédés de combustion (g / GJ) (CITEPA, 2009).....	10
Tableau 18. Emissions en ETM, basées sur la nature des combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaires à l'activité de raffinage de pétrole (mg / GJ) (CITEPA, 2009).....	11
Tableau 19. Emissions en POP, basées sur la nature des combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaires à l'activité de raffinage de pétrole (µg / GJ) (CITEPA, 2009).....	11

Tableau 20 : Emissions, basées sur la nature de combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaires à l'activité de raffinage de gaz et aux procédés de combustion (g / GJ) (CITEPA, 2009)	12
Tableau 21. Emissions en ETM, basées sur la nature de combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaires à l'activité de raffinage de gaz et aux procédés de combustion (mg / GJ) (CITEPA, 2009).....	12
Tableau 22. Emissions en POP, basées sur la nature de combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaires à l'activité de raffinage de gaz et aux procédés de combustion (μg / GJ) (CITEPA, 2009).....	13
Tableau 2. Inventaire des impuretés potentiellement co-injectables (d'après IFP, 2007)	15

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Options de réduction des émissions de CO ₂ , 2005-2050, source IEA	17
Figure 2 : Principaux sites de stockages géologique de CO ₂ dans le monde	18
<i>Figure 3 : Schématisation de la filière CSC et 4 maillons principaux (doc^t INERIS).....</i>	19
Figure 4 : Diminution de volume du CO ₂ en fonction de la profondeur de stockage (CO ₂ GeoNet, 2008)	23
<i>Figure 5. Aquifères salins profonds du Bassin de Paris (Brosse et al. 2010)</i>	24
Figure 6. Combinaison des différents mécanismes de piégeage dans le court, moyen et long terme (IPPC, 2005)	25
Figure 7. Zonage phénoménologique du proche-puits d'injection du CO ₂ (Azaroual et al., 2007b).....	27
<i>Figure 8. Procédé de récupération assistée de pétrole par injection de CO₂ (IPCC, 2005).....</i>	28
<i>Figure 9. Schématisation du site de captage-transport-stockage de Rousse (Total, 2007).....</i>	29
Figure 10. Coupe à travers le site de Schweinrich montrant les failles du recouvrement (Chadwick et al., 2008)	30
Figure 11. Coupe sismique à travers le bassin de Froan dans le secteur de Mid Norway (Chadwick et al., 2008)	31
Figure 12. Schématisation du scénario de risque (cas générique)	33
Figure 13 : Méthode intégrée d'analyse des risques de la filière CSC : les étapes successives (en encadré à droite : les différents types de « modèles » à utiliser) .	36
Figure 14. Schématisation du scénario d'analyse de risques appliqué au stockage géologique du CO ₂ En rouge : les éléments de nature accidentelle	37
Figure 15. Arbre des causes des 4 principaux scénarios relatifs aux fuites lentes de CO ₂ et d'impuretés au-dessus du site de stockage à travers la couverture	39
Figure 16. Modèle conceptuel de référence du CSC	44
Figure 17 : Chemins potentiels de fuite et processus associés au stockage géologique de CO ₂ (Benson et Cook, 2005)	55
Figure 18. Schéma des différents processus de fuite autour d'un sondage et échantillons associés	58
Figure 19. Présentation de voies de fuites dans un puits d'injection de CO ₂ abandonné (Celia et al., 2004).....	60

Figure 20 : Saturation en CO ₂ des différentes couches géologiques au droit des emplacements projetés de puits d'injection (Birkholzer, 2009).....	62
Figure 21: Variation avec le temps de la surpression en CO ₂ au toit du réservoir, en 4 points situés à 10, 100, 500 et 1000 mètres du lieu d'injection: A gauche : débit d'injection de 1Mt/an - A droite: débit d'injection de 0,35Mt/an (La durée d'injection est de 10 ans, soit 3.10 ⁸ secondes, la pression diminue ensuite)	64
Figure 22. Surveillance de l'altimétrie par satellite à In Salah	66
Figure 23. Fracture partiellement cimentée dans une carotte profonde du puits KB-2 à In Salah (Iding & Ringrose, 2008)	67
Figure 24. Diagraphie du puits d'injection du site de Frio (Kharaka et al., 2009)	83
Figure 25. Concentrations en fer et manganèse dans les saumures de Frio pendant la période de juin 2004 à janvier 2006 (Karaka, 2006).....	84
Figure 26. pH estimé par modélisation thermodynamique et état de saturation des différents minéraux dans la saumure de la formation Frio avant l'injection de CO ₂ en fonction de la pCO ₂ aux conditions de sub-surface.....	86
Figure 27. Evolution de la concentration en carbone organique dissous (DOC) dans les saumures de Frio (Kharaka et al., 2009).	89
Figure 28. Processus en jeu dans les phénomènes de complexation et de scavenging liés à l'injection de CO ₂ dans une saumure profonde initialement neutre et à l'état réduit (source INERIS)	92
- Figure 29. Déclinaison du schéma conceptuel : visualisation d'un complexe de stockage de CO ₂ et des principaux chemins de fuites	99
Figure 30. Scénarios de fuite de CO ₂ et de rejet de saumure en conditions normales et phénomènes impactants (à droite).....	104
Figure 31. Schématisation des dégradations affectant le puits d'injection pendant et après la phase d'injection de CO ₂ (Thoraval, 2009)	105
Figure 32. Simulation de fuite de CO ₂ à travers la gaine de ciment d'un puits d'injection colmaté (Giraud, 2010).....	107
Figure 33. Scénarios de fuite de CO ₂ et de saumure en conditions altérées et phénomènes impactants (à droite).....	110
Figure 34. Localisation des puits d'extraction d'hydrocarbures du Kansas (http://www.kcc.state.ks.us/maps/ogstate.htm)	111
Figure 36. Conditions de développement de « wormholes » dû à l'injection d'acide sous pression dans un puits (Quintard, 2005)	112
Figure 37. Propagation du panache de CO ₂ le long d'une faille profonde (tracée en pointillés) à In Salah (Ringrose et al., 2010).....	113
Figure 38. Localisation du site de Saint-Martin-de-Bossenay par rapport aux accidents tectoniques majeurs du Bassin parisien (PICOREF, 2005).....	116
Figure 39. Plan et coupe du site de Saint-Martin-de-Bossenay (PICOREF, 2005)	117
Figure 40. Taux de dilution critique (en bleu) à appliquer au fluide injecté, pour chaque impureté, afin de préserver la qualité des eaux souterraines : à comparer aux ratios massiques pour le CO ₂ dans les différents scénarios de transfert (en vert)	125
Figure 41. Taux de dilution critique dans un milieu habité confiné de type cave, à appliquer au CO ₂ pour chaque impureté considérée - sur la base des les valeurs guides dans l'air de l'OMS ou de l'AFSSET	129

Figure 42 : Gammes de changement d'état du CO ₂ (d'après Span & Wagner, 1996)	1
Figure 43. Viscosité dynamique du CO ₂ en fonction de la profondeur	2
Figure 44. Masse volumique du CO ₂ en fonction de la profondeur	2
Figure 45. Répartition des émissions annuelles supérieures à 100 kT d'équivalent CO ₂ par secteur industriel (GIEC, 2005).....	2
Figure 46. Logigramme du processus d'estimation des émissions des centrales thermiques (CITEPA, 2009).....	6
Figure 47. Logigramme du processus d'estimation des émissions liées au raffinage de pétrole (CITEPA, 2009).....	9
Figure 48. Logigramme du processus d'estimation des émissions liées au raffinage du gaz (CITEPA, 2009).....	12

GLOSSAIRE - ACRONYMES

AASQA : Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air
ACGIH : American Conference of Industrial Hygienists
AEP : Alimentation en Eau Potable
AFSSET : Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (France)
As : arsenic
ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Etats-Unis)
B(a)p : benzo(a)pyrène
B(b)F : benzo(b)fluoranthène
B(k)F : benzo(k)fluoranthène
BRGM : Bureaux de Recherches Géologiques et minières
BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes : composés organiques mono-aromatiques volatils qui ont des propriétés toxiques.
Cd : cadmium
CH₄ : méthane
CHV : Combustibles Haute viscosité
CID : Carbone inorganique dissous
CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer
CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
CO : monoxyde de carbone
CO₂ : dioxyde de carbone
COD : Carbone organique dissous
COT : Carbone organique total
COV : Composés Organiques Volatils
COVNM : Composé Organique Volatil Non Méthanique
D : Darcy, unité de mesure de la perméabilité (1 Darcy = 10⁻¹² m²)
DCE : Directive Cadre sur l'Eau
DGS : Direction générale de la santé (France)
DFG : Deutsche Forschungsgemeinschaft (German Research Foundation)
EOR : Enhanced Oil Recovery (Récupération assistée de pétrole)
EGR : Enhanced Gas Recovery (Récupération assistée de gaz)
ETM : Elément Trace Métallique (incluant des métalloïdes comme l'arsenic)
GJ : Giga-Joule (1 GJ = 10⁹ Joules)
Gt : Giga-tonne (1 Gt = 10⁹ tonnes)
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HTS : fioul lourd à Haute Teneur en Soufre (≤4%S)
HXB : Hexachlorobenzène
IARC/CIRC : International Agency for Research on Cancer / Centre International de la Recherche sur le Cancer
IDLH : Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations

IEM : démarche Interprétation de l'Etat des Milieux
IFP : Institut Français du Pétrole
IndPy : Indeno[1,2,3-cd]pyrene
IRSN : Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
LCSQA : Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air
MAK : Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (Allemagne ; concentration maximale sur les lieux de travail)
mD : milli-Darcy, unité de mesure de la perméabilité ($1 \text{ mD} = 10^{-15} \text{ m}^2$)
MEA : Mono-Ethanol-Amine
MEDAD : Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables
M : mol.l^{-1} (mole par litre), unité de mesure de la concentration
MO : Matière Organique
Mt : Mega-tonne ($1 \text{ Mt} = 10^6$ tonnes)
NIOSH : US National Institute for Occupational Safety and Health
NOx : Oxydes d'azote
NO₂ : protoxyde d'azote
OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment (EPA de Californie)
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
OQAI : Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur
OSHA : Occupational Safety and Health Administration (Etats-Unis)
MPa : Méga Pascal
PCE : tétrachloroéthylène ou perchloroéthylène
PCB : polychlorobiphényles
PCDD/F : polychlorodibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes
PI : phénomène impactant
PNSE : Plan National Santé Environnement
ppb : parts per billion
ppm : parts per million
POP : Polluants Organiques persistants
REL-TWA : Recommended exposure limit - time-weighted average (Etats-Unis)
RIVM : Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Institut national Hollandais pour la santé publique et l'environnement)
TBTS : fioul lourd à Très Basse Teneur en Soufre ($\leq 1\% \text{S}$)
TCE : trichloroéthylène
TEEL : Temporary Emergency Exposure Limits (Etats-Unis)
THMC : Thermo-Hydro-Mécano-Chimique
TSP : Particules en suspension
UE : Union Européenne
US EPA : United States Environmental Protection Agency (Etats-Unis)
VME : valeur moyennée d'exposition
VTR : Valeur toxicologique de référence
VGAI : Valeur Guide Air Intérieur (AFSSET)

RESUME

La filière CSC (captage et stockage du CO₂) figure parmi le panel de solutions envisagées pour réduire la teneur de l'atmosphère en dioxyde de carbone (CO₂), principal gaz contribuant à l'effet de serre. L'objectif est de le piéger dans le sous-sol de manière sûre et permanente comme l'exigent les réglementations française et européenne, la période de temps concernée étant de l'ordre de plusieurs centaines à milliers d'années.

Sans préjuger du développement de la filière CSC par rapport aux autres options pour lutter contre l'effet de serre, ce document présente une première analyse des risques liés au stockage. Son objectif est d'identifier les principaux scénarios de risque, depuis leurs causes initiales jusqu'aux cibles finales, puis de proposer une première analyse des impacts potentiels pour la santé humaine. C'est essentiellement l'impact de l'injection de CO₂ à l'état supercritique en aquifère salin profond qui sera traité, toutefois le cas des gisements d'hydrocarbures déplétés sera également abordé. Le travail réalisé se situe dans le cadre d'un programme de recherche de l'INERIS et se base pour partie sur un premier état de l'art réalisé au premier semestre 2010 avec l'Ademe au travers de l'étude Eureka. Il identifie, en principe, l'ensemble des scénarios théoriquement possibles concernant le stockage souterrain, sans les étudier tous de manière détaillée : il présente également une étude quantifiée des impacts possibles pour les principaux scénarios de migration du fluide en milieu souterrain.

Les impuretés susceptibles d'accompagner le CO₂ injecté sont prises en compte, dans la mesure où certaines peuvent être toxiques au-delà de certains seuils (gaz annexes, métaux, composés organiques). Après une introduction (chapitre 1) puis une présentation générale de la filière (chapitre 2), ce rapport présente au chapitre 3 les principes généraux de l'analyse des risques et définit une méthode d'analyse applicable à l'ensemble de la filière CSC : elle se fonde à la fois sur les pratiques en analyse des risques industriels, sur la connaissance des processus ayant lieu dans le sous-sol, et sur l'état de l'art en analyse des risques sanitaires pour les substances chimiques.

A ce jour, peu de travaux considèrent les scénarios de risque dans leur globalité, depuis les causes jusqu'aux impacts, et aucun ne tente de hiérarchiser l'ensemble des scénarios possibles. Cette lacune devra être comblée préalablement au dépôt du dossier administratif pour un futur site. A la fois l'évolution normale et l'évolution altérée du stockage devront être considérés dans l'analyse des risques potentiels. L'évolution altérée correspond aux cas où certains des paramètres du stockage ne possèderaient pas les valeurs prises en compte dans la phase de conception du projet : il peut s'agir de paramètres quantitatifs (couverture plus perméable que prévu, écoulement plus rapide dans un aquifère, surpression plus importante suite à l'injection) ou qualitatifs : événement sismique exogène, défaut de cimentation d'un puits, atteinte d'une faille non détectée, etc.

Les principaux aléas et scénarios de risques possibles sont décrits et illustrés par des exemples issus de cas de stockages de CO₂ existants : aléas de type hydraulique (montée en pression des fluides) ; aléas mécaniques (fissuration, montée des terrains, voire sismicité induite) ; migration (ou fuites) de CO₂ vers les aquifères sus-jacents et vers la surface, et enfin migration d'autres substances que le CO₂. Le chapitre 3 propose ainsi une typologie exhaustive en 8 familles de « phénomènes impactants ».

En phase de stockage à long terme, en évolution normale, des processus géochimiques verront le jour, non seulement au niveau du puits (corrosion ou altération des ciments) mais surtout au sein du réservoir : le chapitre 4 de ce rapport montre que le CO₂ joue un rôle significatif dans la mise en solution de certains éléments-traces potentiellement toxiques (éléments trace métalliques ETM, actinides) : il est toutefois difficile d'estimer à ce jour la cinétique de ces processus, et de savoir si un impact significatif est prévisible à long terme.

Le chapitre 5 porte sur les scénarios de migration des fluides susceptibles de contaminer les aquifères sus-jacents ou d'émaner en surface, en situation altérée ou dans certaines conditions en évolution normale. Nous avons ainsi sélectionné six scénarios parmi les plus probables ou les plus impactants : puits abandonné et colmaté, flux diffus par la couverture, puits altéré ou demeuré ouvert, faille perméable, et enfin puits extracteur en conditions normales d'une part, altérées d'autre part. Dans une approche générique et volontairement simplifiée, quatre de ces scénarios ont ensuite été quantifiés à l'aide de modèles numériques, de façon à estimer les transferts de fluides puis les concentrations en CO₂ et en impuretés dans un aquifère, puis éventuellement dans un local non ventilé (de type cave).

Au chapitre 6 est menée une première estimation des impacts sanitaires de ces scénarios, en comparant les valeurs de concentrations ainsi obtenues avec les valeurs limites de gestion dans l'eau potable ou dans l'air (aussi appelées concentrations critiques). Pour les impacts dans les aquifères, on considère à ce stade que les substances les plus préoccupantes sont le plomb, le nickel et le mercure ; selon les hypothèses prises, cette première approche montre que les fuites le long des puits externes semblent être les plus préoccupants – toutefois le risque de fuite le long d'une faille initialement non détectée est également à prendre en compte. Pour l'impact sanitaire par inhalation, une simple approche comparative entre les différentes substances a été menée, permettant de montrer par exemple qu'en cas d'émanation importante en surface, les composés chlorés sont potentiellement plus préoccupants que le CO₂ lui-même. Toutefois, certaines hypothèses simplificatrices, majorant le risque, ont été adoptées : d'une part, il existe très peu d'informations sur teneurs en substances polluantes dans les émissions en sortie de procédé de captage, et nous avons mené une recherche spécifique sur les émissions atmosphériques industrielles, en considérant les concentrations maximales constatées dans les rejets industriels ; d'autre part, une éventuelle filtration ou absorption de ces substances lors de la traversée des couches géologiques n'a pas été prise en compte.

Ces premiers résultats sont à compléter et confirmer par les recherches en cours dans le cadre du programme de recherche de l'INERIS (EVARISTE) comme dans d'autres projets menés en partenariat avec d'autres organismes. Il conviendra également d'estimer l'impact environnemental, pour lequel le calcul quantitatif n'a pas encore été mené à bien.

Sans préjuger de l'ampleur du développement de cette filière, ni de son efficacité par rapport à d'autres techniques de lutte contre l'effet de serre, l'INERIS constate que dans une optique de maîtrise des risques, deux stratégies semblent des pré-requis indispensables avant toute décision sur un stockage éventuel. La première stratégie consiste à préciser les critères de choix d'un site de stockage : la structure géologique et les propriétés mécaniques du réservoir, la forme et l'épaisseur de la roche-couverture ainsi que sa perméabilité, l'absence d'hétérogénéité, seront autant de facteurs essentiels pour la sécurité de l'homme et la protection de l'environnement. La deuxième stratégie consiste à cumuler, dès le stade de la conception, les mesures de maîtrises du risque (ou barrières de sécurité) pour limiter les fuites et les perturbations, à court comme à long terme.

Cette recherche nous conduit aux deux recommandations suivantes :

- 1) Il nous faut mieux connaître les impuretés collectées avec le CO₂ au niveau des installations de captage ;
- 2) Etant donné le faible retour d'expérience de la filière CSC dont le plus ancien site de stockage date de 1996, il conviendrait d'organiser la collecte d'informations sur tous types d'incidents rencontrés par les opérateurs dès les sites démonstrateurs. L'objectif sera d'inclure non seulement tous les cas de détection de fuites, mais également les éventuels dysfonctionnements des dispositifs de surveillance ou les cas illustrant l'incertitude de la modélisation numérique.

1. INTRODUCTION

Afin de diminuer la teneur de l'atmosphère en dioxyde de carbone (CO₂), principal gaz contribuant à l'effet de serre responsable du réchauffement climatique, il faudra en diviser par deux les émissions d'ici 2050 au niveau mondial. La filière CSC (captage et stockage du CO₂) est étudiée parmi les solutions envisagées pour cette réduction, en le piégeant de manière sûre et permanente, comme l'exige la Directive européenne 2009/31/EC parue en avril 2009.

Si cette filière se développe au niveau européen, cela doit se faire dans un délai rapide étant donné l'urgence climatique, mais dans des conditions de sécurité optimales pour l'homme et l'environnement, à court comme à long terme. La période de temps visée est de l'ordre de plusieurs centaines à milliers d'années, et à cette échéance le devenir à long terme du fluide injecté dans les réservoirs profonds est probablement la problématique la moins connue.

Les acteurs de la filière CSC doivent se doter des moyens nécessaires pour identifier et maîtriser le plus en amont possible les risques potentiels, parmi les quels on peut citer les impacts à long terme sur la biosphère ou sur les eaux souterraines valorisables par l'homme. Conformément aux règles de l'art en analyse des risques, on devra veiller à considérer à la fois l'« évolution altérée » du système (par exemple une fuite le long d'une faille) et son « évolution normale », telle la migration du panache de CO₂ supercritique ou la dégradation progressive d'origine géochimique.

Ce travail est réalisé dans le cadre du programme de recherche de l'INERIS (EVARISTE) consacré aux risques à long terme du stockage de CO₂, mais il intègre également un premier état de l'art concernant l'évaluation des risques, réalisé au premier semestre 2010 avec l'Ademe au travers de l'étude Eureka. Il concerne essentiellement l'impact de l'injection de CO₂ à l'état supercritique dans des aquifères salins profonds. Le cas des gisements d'hydrocarbures déplétés sera également présenté mais ceux des gisements de charbons non exploitables et des roches basiques ou ultrabasiques ne seront pas abordés dans ce rapport. Il prend en compte la composition chimique des différents fluides en présence et les impuretés susceptibles d'accompagner le CO₂ injecté, dont certaines peuvent être toxiques, au-delà de certains seuils (gaz annexes, métaux, composés organiques).

Après une présentation générale de la filière (chapitre 2) et des différents aléas et scénarios de risques (chapitre 3), ce rapport précise au chapitre 4 la composition des fluides en présence et leur possible évolution géochimique, qui donnent en quelque sorte le « terme source » de nombreux aléas. Il se focalise ensuite au chapitre 5 sur les scénarios de migration des fluides susceptibles, dans certaines conditions, de contaminer les aquifères sus-jacents ou d'émaner en surface, en évolution normale ou altérée. Une première estimation des impacts sanitaires est menée au chapitre 6, permettant de hiérarchiser les impacts liés aux différentes impuretés et au CO₂ lui-même¹.

¹ Actuellement l'INERIS participe à 12 projets de recherche, financés par des fonds européens, l'ANR ou l'Ademe, tournés vers différents maillons et enjeux de la filière CSC (sécurité du captage et du transport, stockage dans le charbon, stratégie de surveillance, évaluation intégrée des risques...) Le présent document est réalisé dans le cadre du programme EVARISTE, fonds de recherche de l'INERIS sur le programme LOLF 190 (ex-Budget Civil de Recherche et Développement : Subvention du Ministère de la Recherche transitant pour le Ministère de l'Ecologie en tant que Tutelle de l'INERIS. Le programme EVARISTE est destiné à étudier les risques à long terme de la filière CSC. Il s'appuie également sur le programme européen iNTeg-Risk dédié aux nouvelles technologies, et sur l'étude

EUREKA financée par l'Ademe par lequel l'INERIS a établi début 2010 un état de l'art sur l'évaluation sanitaire et environnementale des stockages de CO₂.

2. GENERALITES SUR LE STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO2

2.1 LUTTE CONTRE LE CHANGEMENT CLIMATIQUE

Le rapport du GIEC (IPCC, 2006) a estimé qu'il faudrait réduire de moitié nos émissions de CO₂ d'ici à 2050 pour stabiliser sa concentration dans l'atmosphère autour de 450 ppm et limiter ainsi à 2°C l'augmentation de la température moyenne de la Terre.

La filière CSC (captage et stockage du CO₂ - ou CCS pour Carbon Capture and Storage en anglais) figure parmi les solutions envisagées pour atteindre cet objectif. Elle pourrait générer 19% des réductions d'émissions mondiales à l'horizon 2050, selon le scénario BLUE MAP de l'Agence Internationale de l'Energie, si toutefois cette filière peut être rapidement mise en place à grande échelle (IEA, 2006 : voir Figure 1). Parmi les autres solutions, l'amélioration de l'efficacité énergétique contribuerait de manière plus importante, avec 36% des réductions d'émissions.

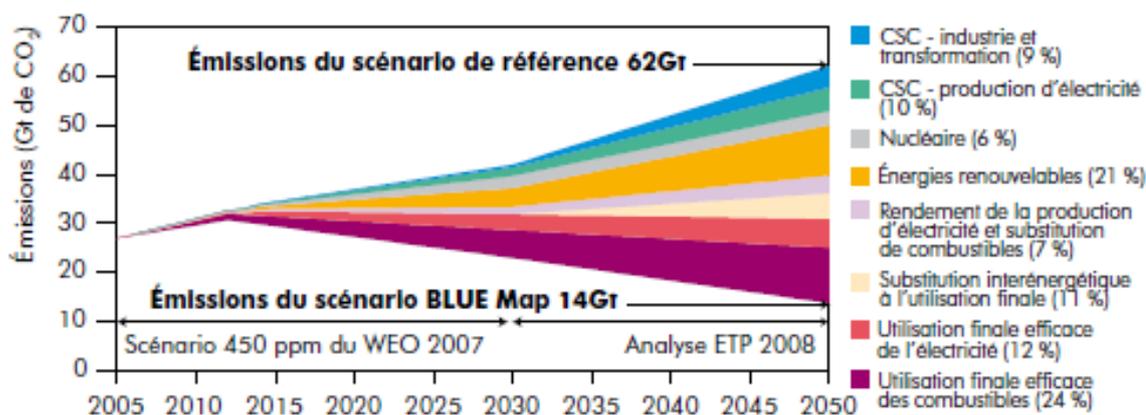


Figure 1 : Options de réduction des émissions de CO₂, 2005-2050, source IEA

Pour fixer les idées, cet objectif pour le CSC requiert l'implantation d'un millier² de sites de stockage géologique de CO₂ de par le monde. Par ailleurs, le Global CCS Institute, créé en 2009, préconise la mise en place de 100 sites d'injection avant 2020.

L'Union européenne est très active sur ce sujet. Ainsi, plusieurs programmes européens ont été soutenus ou sont en cours (Recopol, ICBM, SACS, CASTOR, ENCAP, CO₂sink, CARBOLAB, ...) afin de couvrir tous les domaines technologiques de la filière CSC, à savoir le captage, le transport, l'injection et le stockage du CO₂.

En France, une étude prospective nationale sur la stratégie de la politique énergétique a été menée en 2001 par divers organismes de recherche (ADEME, BRGM, CEA, CNRS, IFP). Parmi les différentes mesures préconisées de réduction des émissions de gaz à effet de serre, la priorité aux technologies de stockage³ géologique du CO₂ a été considérée comme une option forte face aux problèmes du changement climatique mais également pour créer de la valeur ajoutée industrielle (Abou Akar et al., 2005).

² sur la base du stockage de 1 Mt de CO₂ par an et par site pendant 30 à 40 ans.

³ appelé « séquestration » à cette époque

C'est ainsi qu'à l'INERIS, à partir de 2003, plusieurs programmes de recherche ont été lancés sur cette thématique qui s'inscrit pleinement dans le cadre de la mission de l'Institut et notamment de son Contrat d'Objectif 2006-2010.

A l'heure actuelle, il n'existe qu'une dizaine de sites de stockage en fonctionnement dans le monde, dont les plus importants sont (Figure 2) : Sleipner (Norvège), Weyburn et Zama (Canada), In Salah (Algérie), Snovit (Norvège), K12b (Pays-Bas), Blue Lake (Etats-Unis), Ketzin (Allemagne), etc.

En outre, plusieurs dizaines d'autres sites sont à l'étude dont, en France, un site privé dans le bassin de Lacq (géré par Total et opérationnel depuis janvier 2010) et un ou deux sites démonstrateurs prévus dans le bassin parisien.

Cependant, à l'exception du site de Sleipner qui est en activité depuis 1996, cette technologie émergente est en plein développement. La problématique des risques souffre ainsi d'un cruel manque de retour d'expérience et reste de ce fait assez théorique à ce jour.



Figure 2 : Principaux sites de stockages géologiques de CO₂ dans le monde
(source : Scottish Centre for Carbon Storage⁴)

Les risques qui résulteraient d'une fuite de CO₂ sont à la fois d'ordre mondial et d'ordre local :

- à l'échelle de la planète, le retour vers l'atmosphère d'une partie du CO₂ pourrait accentuer le changement climatique ;

⁴ <http://www.geos.ed.ac.uk/scs/storage/storageSitesFree.html>

- à l'échelle locale, un tel incident pourrait présenter des risques pour la population, les écosystèmes ou les ressources⁵.

La prise en compte de l'aspect sécurité (sanitaire et environnementale) dès la phase préliminaire de conception d'une nouvelle technologie émergente comme le CSC est nécessaire au développement durable de la filière ainsi qu'à son acceptation par la population. De nombreux travaux témoignent d'un besoin de renforcement de la recherche portant sur ces risques. Par ailleurs, la réglementation à venir demandera des études fiables de risque et d'impact pour chaque site.

2.2 DESCRIPTION DE LA FILIERE CAPTAGE-TRANSPORT-STOCKAGE

Malgré son sigle, la filière CSC est une chaîne globale qui comprend quatre maillons principaux (schématisation en Figure 3) : le captage, le transport, l'injection et le stockage du CO₂. Les maillons « transport » et « injection » sont souvent inclus respectivement dans les maillons « captage » et « stockage » alors qu'ils forment des étapes distinctes de la filière et que les risques susceptibles de les affecter sont spécifiques.

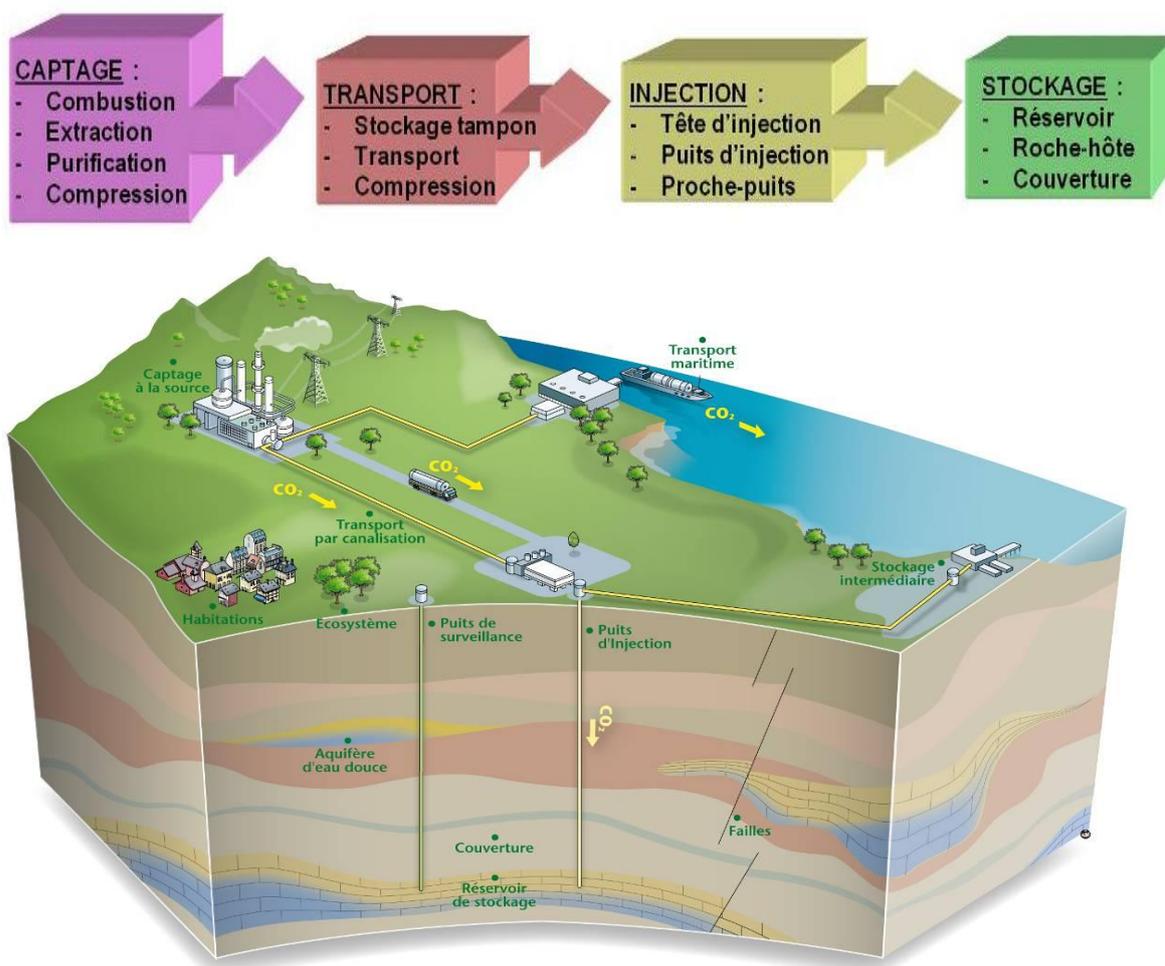


Figure 3 : Schématisation de la filière CSC et 4 maillons principaux (doc^t INERIS)

⁵ Et notamment les hydrosystèmes, systèmes renfermant de l'eau superficielle (mer, lacs, cours d'eau) ou souterraine (aquifères).

Le captage du CO₂ ne se conçoit actuellement que pour les industries fortement émettrices, susceptibles de produire un flux annuel de CO₂ de l'ordre de 100 kt (Leynet et al., 2006) : centrales électriques ou de production de chaleur à combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz), cimenteries, raffineries, papeteries, usines sidérurgiques, centres de production de biogaz, etc..

Comme les installations industrielles émettrices de CO₂ ne se trouveront pas forcément au droit d'un site géologique apte à son stockage souterrain, il sera nécessaire de transporter le CO₂ sur plusieurs dizaines à centaines de kilomètres. C'est l'étape de transport qui nécessite préalablement la compression du CO₂ pour le rendre supercritique⁷.

L'étape suivante est peut-être la plus sensible de la filière sur le plan de l'accidentologie : il s'agit de l'injection du CO₂ supercritique, première phase de son stockage dans le site géologique choisi. Bien que profitant du retour d'expérience des nombreux stockages existants de gaz naturels, l'application de cette technologie au cas du stockage de CO₂ nécessitera une phase d'adaptation du fait de la spécificité de ce fluide (état supercritique, solubilité, acidité, fort pouvoir solvant, etc.).

Enfin, la phase la plus longue de la filière concernera le stockage proprement dit ainsi que les procédures d'abandon et de surveillance des sites sur le long terme. Du fait de sa durée (de l'ordre de 1000 ans), elle représentera la phase la plus délicate à gérer et nécessitera un cahier des charges très strict. Malheureusement, le retour d'expérience est ici peu développé puisque le plus ancien site de stockage géologique du CO₂, celui de Sleipner en Norvège, n'est en fonctionnement que depuis 1996.

2.3 CAPTAGE DU CO₂

Le captage du CO₂ n'a pas vocation à être traité dans cette étude qui concerne les impacts liés au stockage géologique. Cependant, du fait des interactions précédemment citées entre les divers maillons de la chaîne CSC, il nous a semblé nécessaire de rappeler ci-après les principales techniques de captage actuellement développées ou en phase de test.

En effet, l'origine du CO₂ capté, le type de captage mis en œuvre ainsi que la nature des produits employés (amines) sont des éléments qui concourent à associer au CO₂ un certain nombre d'impuretés ou « substances annexes » dont le rôle dans les étapes de transport, d'injection et surtout de stockage pourrait ne pas être négligeable.

Cette phase de captage est importante pour la suite de la filière, notamment en ce qui concerne l'évaluation des risques sanitaires et environnementaux, car elle définit la nature et la concentration des impuretés qui accompagneront le CO₂ injecté.

Outre les procédés industriels spécifiques produisant directement du CO₂, il existe actuellement trois principaux systèmes de captage de CO₂ à partir des fumées :

⁶ dans le cadre du projet METSTOR qui a établi une liste de 234 émetteurs sur le territoire métropolitain français.

⁷ état de la matière intermédiaire entre un liquide et un gaz : le CO₂ devient supercritique au-delà du « point critique » caractérisé par une température de 31°C et une pression de 74 bar.

- la post-combustion qui consiste à capter le CO₂ dans les fumées, après la phase de combustion, en utilisant des procédés analogues à ceux permettant de traiter le gaz naturel : le CO₂ est extrait dans des colonnes de lavage grâce à un solvant chimique appelé « absorbant » qui est ensuite régénéré par distillation (IFP, 2008). L'absorbant le plus utilisé actuellement est la monoéthanolamine (MEA), de formule C₂H₄OHNH₂, cependant des recherches sont en cours pour développer de nouvelles amines afin de réduire la pénalité énergétique du procédé.
- l'oxy-combustion qui vise à enrichir les fumées en CO₂ en brûlant le carburant avec de l'oxygène pur ou de l'air enrichi en oxygène . De ce fait, le gaz de combustion renfermera principalement du CO₂ et de l'eau et très peu de N₂. Grâce à ce mode de combustion, on peut séparer le CO₂ à moindre coût (IFP, 2008). Ce procédé étant dans un état de développement moins avancé que la post-combustion, il est principalement envisagé sur de nouvelles installations. Toutefois, il peut également être mis en place sur des installations existantes mais au prix de modifications importantes des chaudières et de leur cycle de fonctionnement.
- la pré-combustion qui permet de séparer le CO₂ dans de meilleures conditions de pression et de concentration en convertissant le combustible fossile en un gaz de synthèse avant la phase de combustion (IFP, 2008). Le procédé débute par une étape d'oxydation partielle qui produit un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, lequel est converti en CO₂. Le CO₂ peut alors être séparé en utilisant le phénomène de pression-équilibre-absorption dans des dissolvants chimiques, tels que le méthanol ou le polyéthylène glycol (Cribellier et al., 2005). L'hydrogène ainsi produit peut ensuite être acheminé dans une turbine pour produire de l'électricité.

Ces procédés de captage génèrent des compositions gazeuses spécifiques en sortie. Les gaz capturés ne sont pas uniquement constitués de CO₂. Les principaux gaz annexes issus de la combustion et des procédés de captage sont : l'argon, le di-azote, le di-oxygène ainsi que les oxydes de soufre (SO_x) et d'azote (NO_x). En fonction des activités industrielles concernées ou des substrats entrant en jeu dans le cadre des mécanismes de combustion, d'autres composés chimiques peuvent également être émis et donc potentiellement capturés avec le CO₂ (composés organiques volatils, les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques, des métaux ...).

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'informations concernant le devenir de ces composés chimiques, ce qui nous a conduit, lors de l'étude des impacts sanitaires et environnementaux (cf. chapitre 6), à prendre en compte des concentrations à l'émission (cf. section 3.3). Il est donc à souligner qu'il s'agit là d'une approche conservatoire par défaut d'information.

2.4 STOCKAGE DU CO₂

2.4.1 CAPACITE DE STOCKAGE

Plusieurs types de roches réservoirs sont actuellement considérées comme aptes au stockage géologique du CO₂ :

- les aquifères salins profonds,
- les gisements d'hydrocarbures épuisés⁸,
- les veines de charbons inexploitable
- éventuellement, les roches basiques et ultrabasiques.

Nous n'étudierons dans ce rapport que les deux premiers types de roches réservoirs, avec un accent sur les aquifères salins. Nous les présentons succinctement ci-après. Pour plus d'information, nous renvoyons le lecteur au rapport d'étude INERIS référencé DRS-08-95145-11842A du 06/10/2009 (Gombert et al., 2009).

Le Tableau 1 présente les estimations des capacités de stockage, mises au regard des émissions de CO₂. Ce sont les aquifères salins profonds qui présentent le plus fortes capacités de stockage, d'autant plus qu'ils sont bien répartis au niveau mondial.

Tableau 1. Emissions et capacités de stockage (sauf mention contraire, la source est le rapport IPCC, 2006)

	Estimation basse	Estimation haute
Capacités de stockage dans le monde		
Veines de charbons non exploitables	15 Gt	200 Gt
Gisements d'hydrocarbures déplétés	675 Gt (gisements connus)	900 Gt (gisements connus)
Aquifères salins profonds	1000 Gt	Incertain, possiblement 10000
Emissions annuelles mondiales en 2005	20 Gt	26 Gt (source CCCSI, 2010)
Capacités de stockage en France		
Gisements d'hydrocarbures déplétés	0,56 Gt (bassin aquitain) + 0,1 Gt (bassin parisien)	
Aquifères salins profonds	26 Gt (source METSTOR)	Dogger 15 Gt , Trias 23 Gt (source METSTOR)
Emissions annuelles en France en 2020	0,4 Gt (41 principaux émetteurs, source SOCECO2)	0,8 Gt (source SOCECO2)

⁸ « depleted » en anglais d'où l'anglisme « déplété ».

Sans préjuger du devenir de la filière, les données actuellement disponibles tendent à montrer qu'en France il serait possible de stocker « on-shore » les émissions de CO₂ pendant plusieurs dizaines d'années. Ce constat doit toutefois être modulé pour deux raisons principales : i) il faudra tenir compte de l'accessibilité des sites de stockage par rapport aux lieux de production de CO₂ ; ii) l'estimation des capacités est soumise à plusieurs incertitudes, auxquelles il faut ajouter une limite due à l'injectivité (capacité de la roche-réservoir à laisser pénétrer et transiter le CO₂ injecté). Le projet SOCECO2⁹ a élaboré plusieurs scénarios possibles de déploiement de la filière CSC en France, ciblant cinq régions principales pour les émissions, et intégrant la possibilité de stockages « off-shore » (en Mer du Nord et en Méditerranée) et « on shore ».

En aquifère salin comme en gisement d'hydrocarbure dépleted, le CO₂ est injecté et stocké sous forme supercritique, à cause de la meilleure pénétration du fluide dans les pores du réservoir et de la réduction drastique de volume qui accompagne ce changement de phase. Dans le sous-sol, en conditions hydrostatiques, le CO₂ passera spontanément à l'état supercritique à partir d'environ 800 m de profondeur, où un volume initial de 1 000 m³ de CO₂ gazeux en surface se réduit à seulement 3,8 m³ de CO₂ supercritique. Au-delà de cette profondeur, du fait de la faible compressibilité du CO₂ supercritique, le volume du fluide diminuera encore légèrement jusqu'à environ 2 000 m de profondeur, pour atteindre 2,7 m³, puis l'évolution du volume deviendra négligeable alors que le coût d'injection augmentera significativement (voir Figure 4).

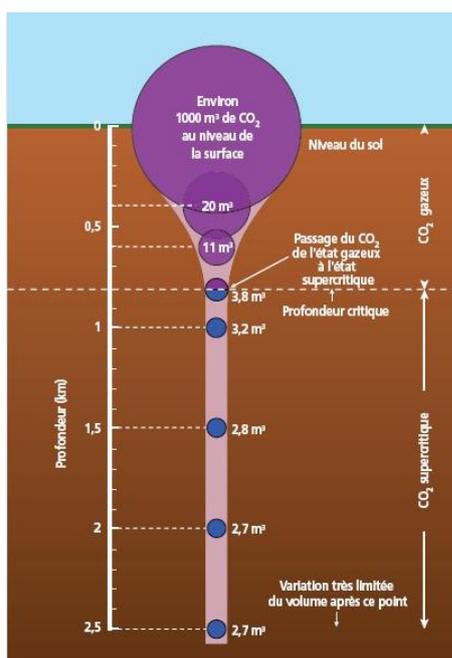


Figure 4 : Diminution de volume du CO₂ en fonction de la profondeur de stockage (CO₂GeoNet, 2008)

⁹ Regroupant CIRED, INERIS, IFP, BRGM, TOTAL, Gaz de France, ALSTOM et l'APESA, ce projet terminé en 2009 avait pour objectif l'étude socio-économique de la filière CSC en France à l'horizon 2050, et a notamment permis : i) une étude de la faisabilité économique de la filière, incluant les rendements attendus et les stratégies de déploiement possibles, ii) une appréciation globale des risques en termes de sécurité au niveau national, iii) une analyse sociologique de la perception de la filière CSC avec notamment une enquête auprès des acteurs concernés dans le bassin de Lacq.

2.4.2 AQUIFERES SALINS PROFONDS ET PROCESSUS DE PIEGEAGE

Les aquifères salins profonds sont des formations géologiques perméables généralement situées à plusieurs centaines de mètres de profondeur et qui renferment de l'eau salée, impropre à la consommation humaine. Ils sont susceptibles de servir au stockage géologique du CO₂, bien qu'ils puissent également être utilisés pour d'autres activités comme la géothermie ou le Stockage d'Énergie Thermique en Aquifère (SETA).

Les roches-réservoirs formant des aquifères salins profonds aptes au stockage géologique du CO₂ sont essentiellement des grès (parfois des sables) et des calcaires. Dans le Bassin parisien, les terrains les plus intéressants pour le stockage géologique du CO₂ sont les calcaires du Dogger (faciès appelé « Oolithe blanche ») et les grès du Trias (Figure 5).

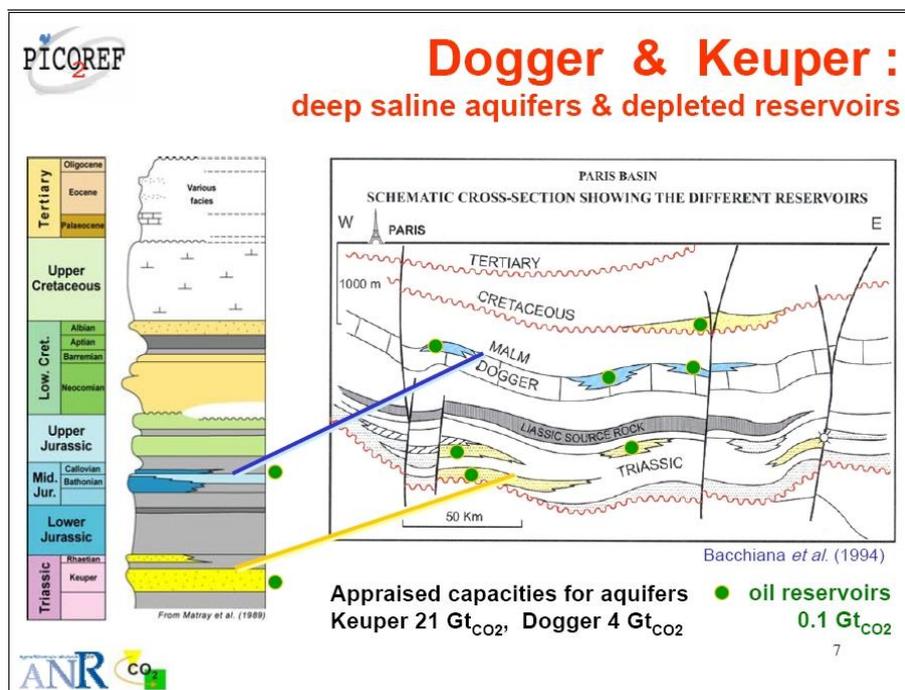


Figure 5. Aquifères salins profonds du Bassin de Paris (Brosse et al. 2010)

Ces aquifères peuvent piéger du CO₂ par trois mécanismes principaux (Bachu, 2003 ; Portier et Rochelle, 2005) :

- piégeage hydrodynamique (ou structural) sous forme de « bulle » de CO₂ supercritique ; ce mode de piégeage est prépondérant dans le champ « proche-puits » ;
- piégeage en phase aqueuse par dissolution dans l'eau de l'aquifère à plus grande distance du puits injecteur ;
- piégeage en phase minérale par interactions eau/roche au sein de l'aquifère.

La Figure 6 illustre cette progression.

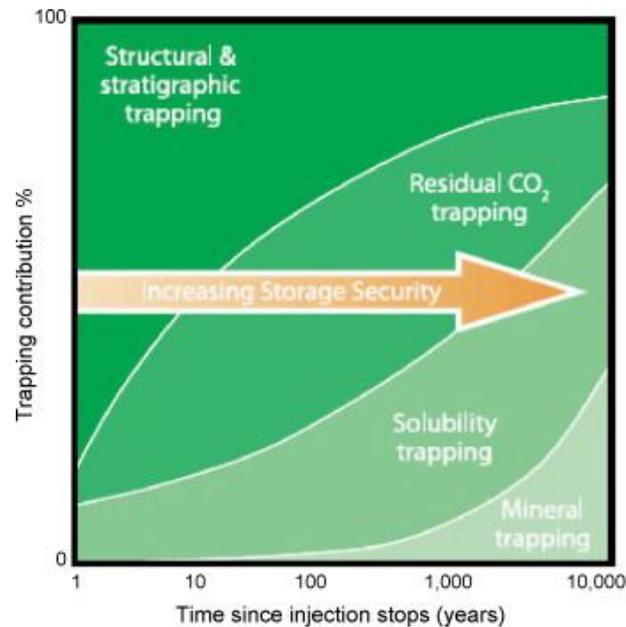


Figure 6. Combinaison des différents mécanismes de piégeage dans le court, moyen et long terme (IPPC, 2005)

A la fin de la période d'injection, Brosse et al. (2007) décrivent les mécanismes mis en jeu dans un réservoir de stockage de CO₂ : le panache de gaz supercritique atteint sa taille maximale puis, l'injection cessant, « la solubilisation de CO₂ dans l'eau, jusqu'alors active aux marges du panache, devient dominante, et permet un retour progressif par « imbibition » de l'eau dans le réservoir, tandis que le panache s'amenuise et que les contraintes mécaniques sont relaxées ».

A terme, le CO₂ sera principalement dissous dans la saumure ou minéralisé sous forme de carbonates : la forme finale de la fixation du carbone présent dans le CO₂ et la cinétique des processus dépendront fortement du type de réservoir du stockage. Ainsi, dans un aquifère salin hébergé dans une roche réservoir carbonatée, Knauss et al. (2005) ont simulé l'injection de CO₂ pur, d'une part, et l'injection de CO₂ renfermant des impuretés (H₂S ou SO₂) d'autre part. Dans le cas du CO₂ pur ou du mélange CO₂-H₂S, environ 61% des moles de carbone stockées devraient se trouver fixées sous forme solide au bout de 100 ans alors que seulement 39% resteraient en solution dans la saumure.¹⁰

Autre exemple, dans l'aquifère salin profond du site de Sleipner constitué par les sables siliceux de la formation d'Upsira, Torp (2007) a modélisé l'évolution du CO₂ (injecté pendant environ 20 ans) sur une période de 7 000 ans. Il apparaît que la dissolution du CO₂ dans la saumure commence à être significative à partir de 1 000 ou 2 000 ans après l'injection et qu'elle est totale seulement au bout de 7 000 ans (entre 30 et 100 ans après l'injection, la dissolution ne serait que de 10% à 15%). Plus dense que la saumure initialement renfermée dans l'aquifère, celle qui aura été enrichie en CO₂ finira

¹⁰ Ces auteurs notent cependant que l'injection conjointe de SO₂ diminue la part du carbone fixé sous forme solide à 53% (pour 47% sous forme dissoute), la différence étant due à un pH plus bas qui limite la minéralisation du carbone injecté.

par redescendre vers la base de la formation. Dans ces sables siliceux, la fixation du carbone par voie minérale n'a pas été étudiée.

La partie du réservoir directement soumise à l'influence du puits d'injection est appelée « champ proche-puits ». Elle est affectée par des perturbations mécaniques induites par le creusement du puits mais également des perturbations induites par l'injection du CO₂ à l'état supercritique.

Dans le cas d'un aquifère salin profond, en s'éloignant du puits d'injection, on devrait rencontrer successivement quatre zones distinctes au sein desquelles les réactions chimiques diffèrent (Bemer et al., 2007) :

- une zone asséchée, saturée en CO₂ gazeux, renfermant des minéraux plus ou moins déshydratés ;
- une zone diphasique renfermant du CO₂ gazeux et de la saumure acidifiée car fortement chargée en CO₂, où prédominent les phénomènes de dissolution de minéraux et éventuellement de re-précipitation à une certaine distance ;
- une zone saturée par de la saumure chargée en CO₂ où se produisent encore des phénomènes de dissolution de minéraux et/ou de re-précipitation ;
- une zone intacte, saturée par de la saumure en place.

Dans le cas de la modélisation de l'injection de 1 MtCO₂ par an pendant 30 ans dans l'aquifère salin profond du Dogger du bassin parisien, Azaroual et al. (2007b) ont proposé une délimitation géographique de ces différentes zones autour du puits injecteur (Figure 7). Ainsi, la zone 5, qui renferme essentiellement du CO₂ à l'état supercritique devrait s'étendre sur 100 m de part et d'autre du puits injecteur en fin de période d'injection : elle sera séparée de la zone 3, diphasique (CO₂ + saumure), par une zone de transition de 10 m d'épaisseur environ correspondant à la zone 4. Après une nouvelle zone de transition d'épaisseur comparable, le milieu retrouvera, en principe, ses caractéristiques hydrogéochimiques initiales.

On peut donc assimiler – en première approximation – le champ proche-puits à la zone 5 ainsi qu'éventuellement à la zone 4 (transition). Le rayon d'une centaine de mètres obtenu dans cet exemple peut être considéré comme un ordre de grandeur de l'extension de la zone proche-puits dans le cas d'un site de stockage géologique en aquifère salin profond en fin de période d'injection (Gombert et al., 2009). Cependant, cette valeur ne sera pas forcément la même pour tout site de stockage, notamment si le réservoir est de nature différente ou si le débit ou la durée d'injection varient.

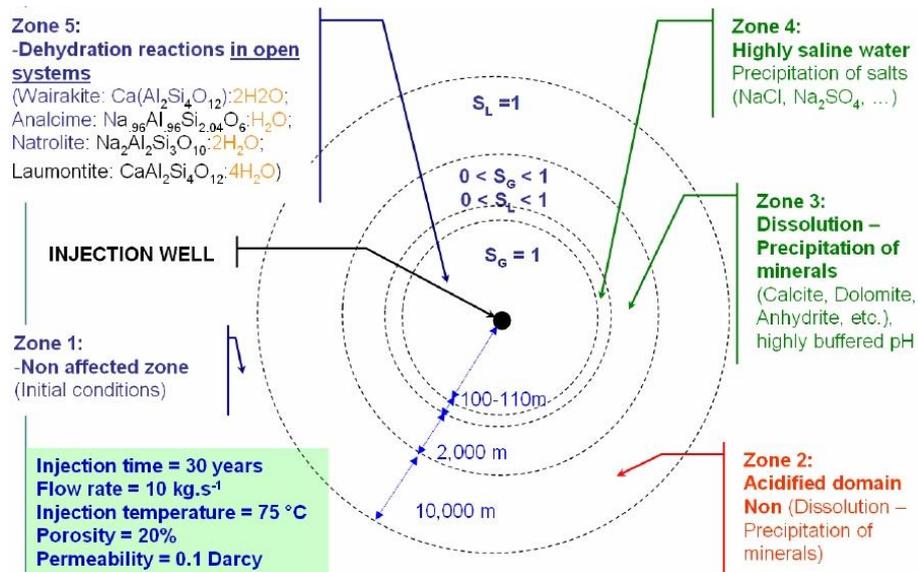


Figure 7. Zonage phénoménologique du proche-puits d'injection du CO_2 (Azaroual et al., 2007b)

Légende : S = degré de saturation en fluide (G = Gaz, L = Liquide)

2.4.3 GISEMENTS DEPLETES D'HYDROCARBURES

Les gisements d'hydrocarbures sont des analogues naturels des sites de stockage géologique de CO_2 : pour qu'un tel gisement se forme, il faut en effet la conjonction (outre d'une roche-mère) d'une roche-réservoir et d'une roche-couverture. En fin de phase d'extraction des hydrocarbures, il est donc parfois envisagé d'y injecter du CO_2 , pour deux raisons principales : d'une part le milieu est relativement bien connu et les infrastructures d'exploitation existent déjà (puits, canalisation) ; d'autre part, l'extraction des hydrocarbures a pu mettre le réservoir en dépression par rapport à son environnement immédiat – cette dépression pouvant être en partie compensée par la pression du fluide qui sera injecté.

Depuis une quarantaine d'années déjà le CO_2 est injecté dans des gisements de pétrole et de gaz (Metstor, 2008) dans le but de récupérer une partie des hydrocarbures résiduels de gisements difficiles ou en baisse de production (Gozalpou et al., 2005). Il s'agit du procédé de récupération assistée d'hydrocarbures par injection de CO_2 , appelé Enhanced Oil Recovery (EOR) pour le pétrole et Enhanced Gas Recovery (EGR) pour le gaz (Figure 8).

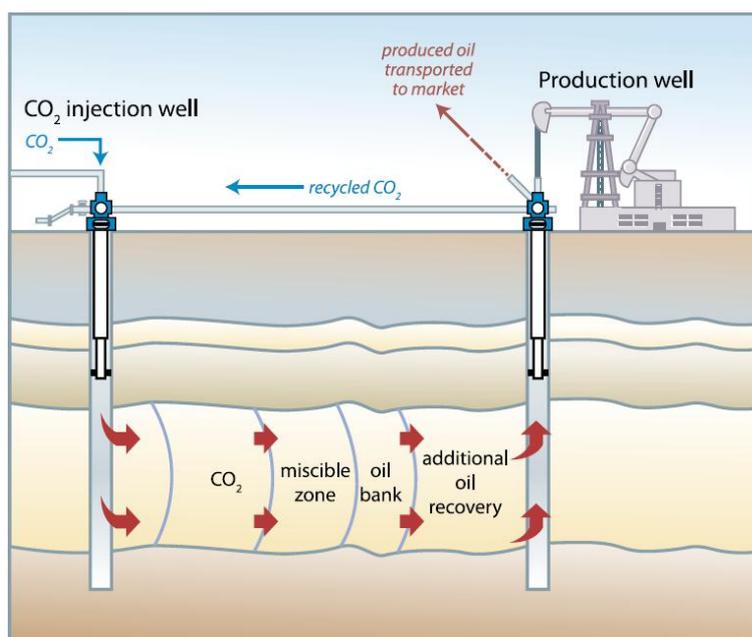


Figure 8. Procédé de récupération assistée de pétrole par injection de CO₂ (IPCC, 2005)

Cependant, la Directive européenne 2009 /31/EC stipule que le stockage géologique du CO₂ en gisement d'hydrocarbure doit être un stockage permanent dans un gisement en fin d'exploitation, il est donc à distinguer clairement d'une opération d'EOR ou d'EGR qui concerne un gisement en cours d'exploitation. En particulier, pour ces derniers, une partie du CO₂ injecté finit par être récupérée dans les puits extracteurs (comme par exemple à Weyburn au Canada), et d'une manière générale le devenir du CO₂ n'est pas toujours la préoccupation première de l'exploitant.

En France, un pilote d'injection de 300 kt_{CO2} sur 2 ans est actuellement en cours au droit du champ de gaz naturel dépleted de Rousse dans les Pyrénées-Atlantiques (Figure 9). L'injection a démarré en janvier 2010.

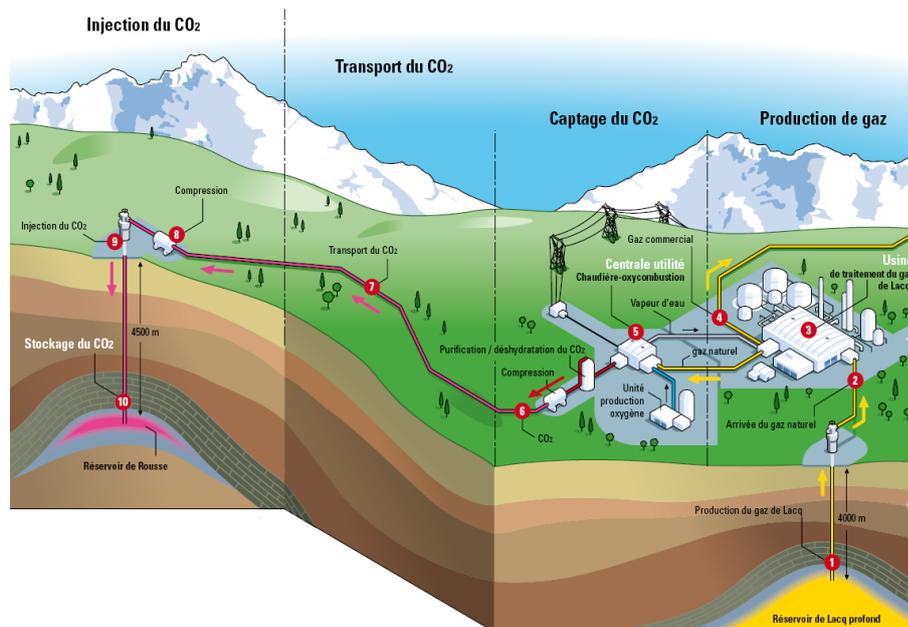


Figure 9. Schématisation du site de captage-transport-stockage de Rouse (Total, 2007)

2.4.4 ROCHE-COUVERTURE

Une couverture, généralement argileuse, doit assurer l'imperméabilité du site stockage, au toit du réservoir – et donc le « stockage permanent et sûr » demandé par la Directive Européenne. Le choix du site doit donc considérer au minimum plusieurs propriétés capitales de la couverture :

- l'épaisseur de cette couverture,
- la faible perméabilité de la roche qui la constitue,
- la présence éventuelle de discontinuités ou failles.
- la structure tectonique et la forme du toit.

L'évaluation de chacun de ces points doit être confrontée aux prédictions concernant les processus de migration des fluides (horizontalement et verticalement) et de piégeage du CO₂, notamment à long terme.

Les résultats des études menées sur les roches couverture de sites de stockage géologique de CO₂ dans le projet CO2STORE sont synthétisés par Chadwick et al. (2008).

A Sleipner (Norvège), les propriétés de la roche-couverture ont été étudiées avant l'injection de CO₂. Il s'agit de terrains argileux, plastiques, sans faille visible, épais de 200 m.

Sur le projet de Kalundborg (Danemark), la couverture est constituée de « mudstones marins » du Jurassique inférieur. Il s'agit de successions d'argilites légèrement calcaires renfermant des lamines de grès fins et de sables fins. Leur épaisseur varie du fait de l'érosion du milieu du Jurassique mais peut atteindre 1000 m. Ces terrains sont susceptibles de présenter des micro-fractures ainsi que des failles mais les prospections sismiques n'ont mis en évidence aucune d'entre elles.

A Schweinrich (Allemagne), sur le site de Schwarze Pumpe, la couverture est formée de plus de 200 m d'argilite, de grès fins, de grès et de marnes du Jurassique inférieur et moyen, surmontés par des carbonates, marnes et argilites du Jurassique supérieur (parfois absentes du fait de l'érosion ou de lacunes de sédimentation). Au-dessus, viennent encore les calcaires, marnes et grès du crétacé, puis les argiles silto-sableuses du Paléogène et, pour finir, les argiles oligocènes. Au-dessus se trouvent les aquifères d'eau douce du Plio-Quaternaire, épais de plusieurs dizaines à centaines de mètres.

Cependant, du fait de la résolution limitée des données sismiques disponibles, seule l'existence de structures induisant un rejet de plus de 50 m a pu être détectée (Figure 10). Des études antérieures indiquent par ailleurs qu'il existe probablement plusieurs failles normales dans le Mésozoïque et le Cénozoïque, datant notamment lors de la mise en place de diapirs de sel.

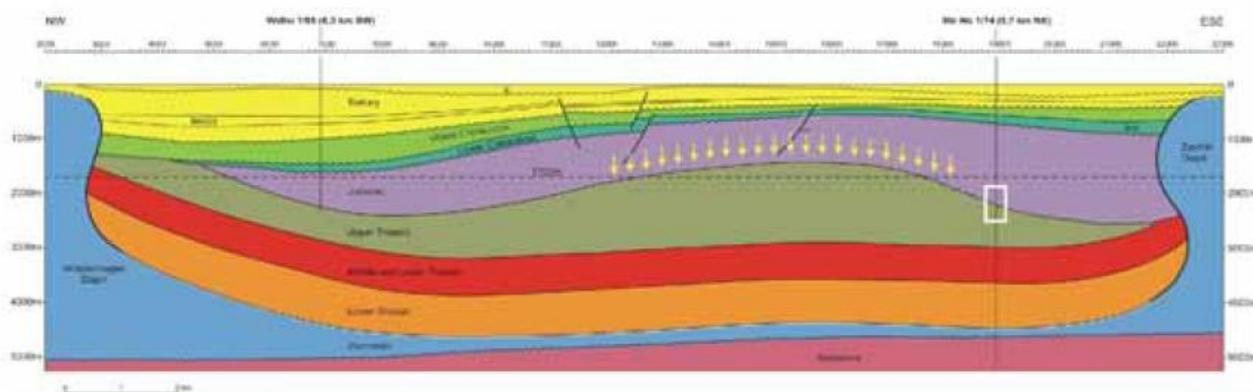


Figure 10. Coupe à travers le site de Schweinrich montrant les failles du recouvrement (Chadwick et al., 2008)

Légende :

- en bleu, couche salifère et diapirs (à gauche et à droite)
- en gris-vert, réservoir visé pour le stockage de CO₂ (au droit des flèches jaunes)

Sur le projet de Mid-Norway (Norvège), la formation jurassique prévue pour le stockage du CO₂ est surmontée de schistes et de « mudstones », eux-mêmes recouverts d'épaisses formations crétacées et cénozoïques puis de dépôts glaciaires quaternaires non consolidés. Cependant, cette couverture imperméable ne scelle pas complètement le réservoir profond où sera injecté le CO₂ du fait de la structure monoclinale du site (Figure 11). Elle interdira, en principe, toute remontée de CO₂ à la verticale du point d'injection et conduira à une forte déflexion du panache de CO₂ qui devra migrer sur une distance considérable avant d'éventuellement atteindre le fond de la mer.

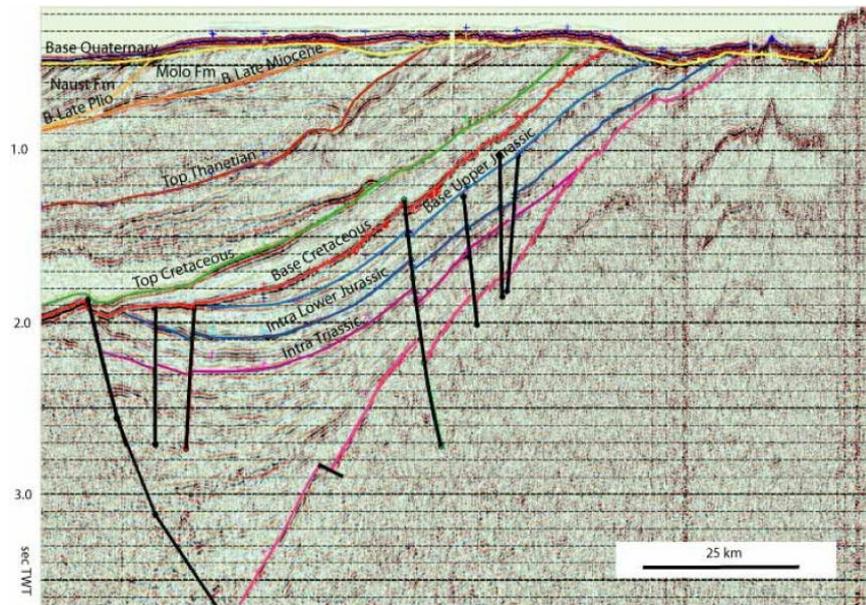


Figure 11. Coupe sismique à travers le bassin de Froan dans le secteur de Mid Norway (Chadwick et al., 2008)

La formation ciblée pour le stockage géologique du CO₂ est l'intra Lower Jurassic.

3. APPLICATION DE L'ANALYSE DE RISQUES AU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO₂

3.1 GENERALITES ET DEFINITIONS SUR L'ANALYSE DES RISQUES

L'INERIS a développé une méthode qui pour analyser les risques des 4 maillons de la filière CSC et l'a appliquée dans cette étude. Elle sera précisée au point suivant, tandis que la présente section introduit les principes de l'analyse des risques. Rappelons en premier lieu la définition du risque : selon le guide ISO/CEI 73, il s'agit de la « combinaison de la probabilité d'un événement et de ses conséquences ». Classiquement, on mesure donc le risque selon deux dimensions : d'une part, la gravité (ou sévérité¹¹) des conséquences et, d'autre part, la probabilité d'occurrence.

Dans le cas particulier de la filière CCS, il est utile de s'inspirer de ces différentes pratiques, puisque'il est nécessaire d'analyser la chaîne dans son ensemble, avec ses quatre maillons –captage, transport, injection stockage– à la fois pour la sécurité et pour l'impact environnemental ou sanitaire. Ainsi, l'INERIS a développé une méthode d'analyse structurée et systématique ; elle s'appuie à la fois sur la pratique du monde industriel qui met en avant les « barrières de sécurité », sur l'étude des stockages souterrains (hydrocarbures et déchets) qui prend en compte des processus plus lents, et sur l'évaluation des risques sanitaires pour les substances chimiques. Comme nous verrons plus loin, c'est une déclinaison spécifique –et partielle- de cette méthode qui sera appliquée ici.

En particulier il faut considérer plusieurs échelles de temps – depuis le court terme, à savoir la phase de conception et d'exploitation, jusqu'au long terme à l'horizon d'au moins un millier d'années. Cependant ici nous traiterons, de manière simplifiée, les phénomènes susceptibles de se dérouler à moyen et long terme, sans chercher à caractériser finement leur durée ni leur probabilité d'apparition.

Nous nous intéressons aux impacts (ou effets) potentiels sur les deux « cibles » que sont l'homme et l'écosystème.¹²

Tout scénario de risque décrit un cheminement depuis une cause initiale jusqu'à un impact final ; plus précisément, un scénario peut être schématisé comme suit : une cause (A) libère un terme source (B), par exemple un débit de substance polluante ; il s'ensuit un mécanisme de transfert (C), qui aboutit à l'atteinte d'un compartiment sensible où les effets se font sentir sur des cibles (D).



Figure 12. Schématisation du scénario de risque (cas générique)

¹¹ Le terme « gravité » renvoie généralement à un impact sur l'homme ; on peut lui préférer le terme 'sévérité' qui englobe également les impacts sur l'environnement – et qui correspond mieux à la traduction en anglais (severity).

¹² Le processus final qui provoque l'effet sur une cible donnée (non spécifiquement mis en exergue dans ce chapitre) peut être appelé « phénomène impactant ». Ce terme a été proposé par l'INERIS, par parallélisme avec celui de « phénomène dangereux » (utilisé dans les études de dangers pour les risques technologiques) avec la volonté d'inclure les processus de plus long terme et/ou les impacts environnementaux.

En pratique, un terme source (B) correspond à la libération dans l'environnement d'un « potentiel de danger », susceptible de migrer (étape C) : dans notre cas il s'agira avant tout du CO₂, mais également des éléments traces toxiques, susceptibles d'être présents dans le CO₂ ou dans la saumure.

Une substance polluante (ou toxique) est un cas particulier de potentiel de danger, ce dernier pouvant également être une énergie (source de chaleur, solide en mouvement...) : l'étape C peut alors être le transfert d'un flux thermique (incendie ou explosion dans le cas des risques accidentels), ou bien le transfert d'une contrainte ou d'une onde de pression susceptible de provoquer des effets mécaniques près de la surface.

De manière ponctuelle, nous utiliserons ci-après la notion d'« aléa » : il s'agit d'un événement ou d'un mécanisme, dont on considère l'intensité physique (ex : surpression, concentration en polluant en un lieu donné) sans estimer les conséquences sur les cibles potentiellement impactées. L'aléa est donc caractérisé par une intensité et par une probabilité d'occurrence. In fine, c'est la combinaison de l'aléa et de la vulnérabilité des cibles présentes qui donne une mesure du risque.¹³

L'objet de « l'analyse des risques » est de permettre d'identifier les scénarios possibles puis de les caractériser ou de les mesurer (en probabilité et gravité notamment), de la manière la plus objective possible. De manière schématique, l'analyse de risques est donc un processus qui doit permettre de répondre à quatre questions (Kirchsteiger, 1999) :

- a) Qu'est-ce qui peut mal tourner ?
- b) Quelle est la probabilité que cela se produise ?
- c) Si cela se produit, quelles en seront les conséquences (donc la gravité) ?
- d) Quelle confiance peut-on accorder au résultat obtenu ?

La réponse à la question (a) consiste à identifier les scénarios de risques, elle se fonde sur les avis d'expert et sur la connaissance des phénomènes possibles et déjà observés, c'est-à-dire le retour d'expérience (accidentologie). Afin de caractériser plus précisément ces risques, il faut répondre aux questions (b) et (c), ce qui nécessite d'identifier les causes possibles de dysfonctionnement et leurs conditions. Pour la question (c), on utilise le plus souvent un modèle numérique, qui va permettre d'estimer l'intensité du phénomène : en couplant cette intensité à la vulnérabilité de la cible, on peut en estimer la gravité. La prise en compte de la question (d) appelle au traitement - formel ou informel - des incertitudes, qui sort du cadre de la présente étude.

Après avoir mené l'analyse du risque, l'évaluation consiste à juger de son acceptabilité, c'est-à-dire de comparer chaque scénario ou phénomène à un niveau critique (en probabilité d'occurrence, ou en niveau d'effet sur les cibles) Ainsi, analyse et évaluation doivent aider à proposer des améliorations et au choix de « mesures de maîtrise des risques » (MMR) appropriées, qui vont idéalement empêcher le scénario de se dérouler, ou plus exactement en réduire fortement la probabilité ou bien la gravité.

¹³ Par ailleurs, c'est la combinaison de l'intensité du phénomène et de la vulnérabilité des cibles qui donne une mesure de la gravité réelle des impacts.

On peut également noter que le concept d'aléa est également utilisé d'une manière différente pour la gestion en France des risques de nature accidentelle (formalisée dans le cadre des Plans de Prévention des Risques Miniers / Naturels / Technologiques) : on ne parle plus d'un aléa comme d'un événement, mais d'une notion spatialisée destinée à être cartographiée : en un point donné du plan, l'aléa est la probabilité qu'un phénomène d'une intensité donnée y soit observé.

Il existe plusieurs méthodes, dites systématiques, qui déclinent les principes présentés au point précédent ; certaines ont été employées dans le cadre de la filière CCS, et on peut citer en particulier la méthode SWIFT ou What-If¹⁴, APR (méthode classique sur des sites industriels), P&R[®] développée par Oxand, MOSAR appliquée en collaboration entre Ecole des Mines de Nancy et INERIS (Cherkaoui et al, 2009), mais la plupart ont été utilisées seulement sur une partie de la filière (installations de surface et puits principalement) ; par ailleurs des outils de modélisation tels CO2PENS, CQUESTRA ou COORES (entre autres) ont été utilisés dans un contexte d'estimation de scénarios de risques, mais le plus souvent en ciblant un type de scénario, sachant qu'ils ne sont pas conçus pour constituer un outil complet d'analyse du risque.

Concernant le stockage proprement dit, la littérature fait état de différentes modélisations de migrations du CO₂, latéralement comme vers la surface, voire de l'évolution chimique au sein de la saumure ; cependant à notre connaissance il n'a pas été mené d'estimation spécifique des impacts in situ, c'est-à-dire que le scénario de risques n'est pas suivi dans son entièreté. De plus aucune référence à ce jour ne compare l'ensemble des scénarios possibles - par exemple la migration le long d'une faille, l'atteinte d'un puits abandonné, la percolation à travers la couverture, etc. Enfin, le point spécifique du devenir des substances annexes et de leur impact potentiel n'est que rarement évoqué.

3.2 OBJECTIF ET METHODE EMPLOYEE POUR LA PRESENTE ETUDE

Comme précisé ci-avant, ainsi que dans le rapport de l'étude Eureka (Ademe, 2010) peu de références existent qui considèrent les scénarios dans leur globalité, depuis les causes jusqu'aux impacts, et en estimant les conséquences. En revanche, de nombreuses publications décrivent des observations in situ ou en laboratoire, explicitent les processus en jeu, et montrent des résultats de modélisations qui sont très utiles pour construire des scénarios de risques et mener le cas échéant de premières estimations.

Dans le cas particulier de la filière CCS, il est nécessaire d'analyser la chaîne dans son ensemble, avec ses quatre maillons – captage, transport, injection stockage – à la fois pour la sécurité et pour l'impact environnemental ou sanitaire. C'est pourquoi l'INERIS a développé une méthode d'analyse structurée et systématique, qui est présentée ici et qui s'appuie à la fois :

- sur la pratique du monde industriel qui met en avant non seulement la démarche inductive et les liens cause-conséquence mais également l'identification des « barrières de sécurité »,
- sur l'étude des stockages souterrains (hydrocarbures et déchets) qui prend en compte des processus d'évolution plus lente en milieu souterrain, ainsi que des couplages entre ces processus,
- et sur l'évaluation des différents risques y compris « chroniques », notamment les risques sanitaires pour les substances chimiques.

¹⁴ La méthode SWIFT est dérivée de la méthode What-If. On se pose des questions commençant par « Que se passe-t-il si... » (« what-if ... » en anglais) afin de déterminer ce qui peut "mal tourner".

Cette méthode, qui peut être synthétisée au travers de la Figure 13, généralise les premiers éléments qui avaient été posés 1°) lors du programme METSTOR, avec une liste de scénarios visant les systèmes d'injection et de stockage, et 2°) au sein d'un programme mené à l'INERIS visant à coupler les analyses de risques à court et à long terme sur les installations industrielles (Farret, 2009a), qui a notamment sous-tendu la publication (Gombert et al, 2009) relative au CSC.

Aux chapitres suivants sera présentée une déclinaison semi-générique de cette méthode, centrée sur les systèmes d'injection et de stockage dans un aquifère salin on-shore.

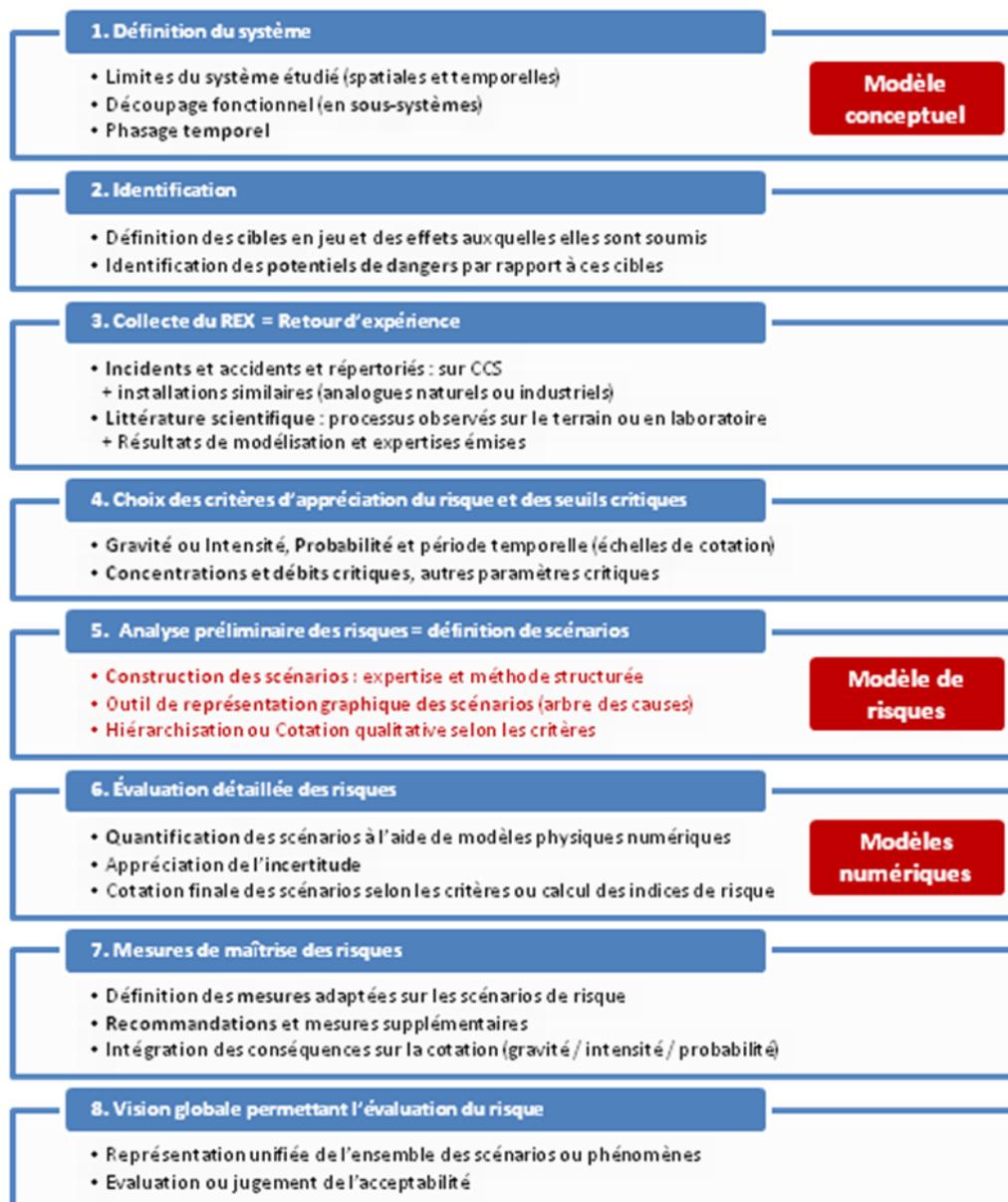


Figure 13 : Méthode intégrée d'analyse des risques de la filière CSC : les étapes successives (en encadré à droite : les différents types de « modèles » à utiliser)

3.2.1 SCENARIO DE RISQUE ET ARBRE DES CAUSES

Le cas générique d'un scénario de risque, présenté plus avant, est ici décliné dans le cas particulier du stockage de CO₂, et illustré par la Figure 14 :

- le terme source B est majoritairement le fluide injecté (c'est-à-dire le CO₂ et ses impuretés) mais également la saumure profonde, avec comme « potentiel de danger » les éléments toxiques qu'ils contiennent.
Ces éléments toxiques sont d'une part le CO₂ lui-même, et d'autre part les substances annexes, celles-ci étant i) soit les impuretés présentes dans le CO₂ depuis l'injection (impuretés), ii) soit les éléments traces potentiellement remobilisés dans le sous-sol (par exemple métaux ou actinides). D'autres potentiels de danger sont éventuellement susceptibles d'apparaître, mais au niveau des installations de surface : flux de chaleur, surpression due à une explosion.
- Les causes A sont soit des processus lents et progressifs ayant lieu dans le sous-sol (réactions chimiques, lixiviation des ciments...), soit des événements de nature accidentelle, représentés en rouge sur la figure.
- les vecteurs de transfert C possibles sont la migration « normale » à travers la couverture, ou bien les failles, les puits et les forages profonds ;
- les compartiments sensibles de l'environnement sont ceux qui ont une influence directe sur les cibles D : air libre ou milieu confiné (cave) d'une part, et d'autre part aquifères superficiels d'eau douce ou eaux de surface susceptibles d'abriter un écosystème ou de servir de ressource en eau potable.
- les cibles potentiellement impactées D sont au nombre de quatre, mais nous nous intéresserons essentiellement à l'homme et à l'écosystème.

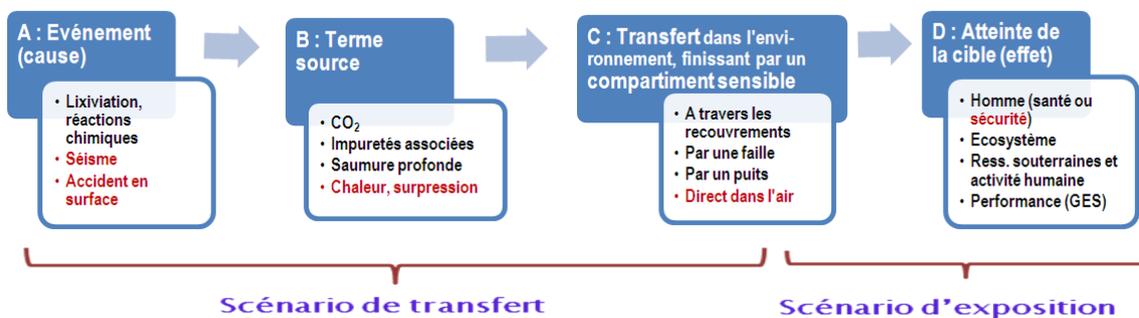


Figure 14. Schématisation du scénario d'analyse de risques appliqué au stockage géologique du CO₂. En rouge : les éléments de nature accidentelle

Ces scénarios peuvent être décomposés en deux étapes, que l'on suit successivement pour évaluer le risque d'une situation donnée, lorsque tous les paramètres sont suffisamment connus :

1. De A à C, on calcule l'intensité physique du phénomène : flux et concentrations en divers polluants, distances atteintes, taille du panache de pollution, ...¹⁵ ;

¹⁵ On est en fait dans le domaine de l'aléa, et pas encore du calcul du risque.

Dans cette phase, la quantification de l'aléa nécessite de définir tout d'abord un scénario de transfert (ex : migration le long d'une faille). On estime ensuite son ampleur par des modèles de transfert de type numérique, analytique, stochastique, etc.

2. De C à D on est dans le domaine de l'exposition au risque, c'est-à-dire que l'on inclut une estimation de la sévérité pour les cibles en jeu.

Dans cette phase, pour quantifier le risque, il faut alors définir un scénario d'exposition de la cible (D) : inhalation d'air pollué, ingestion d'eau contaminée, etc. Ce scénario fait suite au scénario de transfert ci-avant.

Afin de mener à bien cette démarche, un enjeu spécifique est d'identifier toutes les causes susceptibles de d'initier un scénario, puis les liens cause-conséquence au long du cheminement de A vers la cible D. A cette fin, nous avons adapté ici les méthodes d'analyse systématiques utilisées en risque technologiques (HAZOP, APR, What-If...), qui sont d'une grande utilité : elles se basent sur des analyses inductives et déductives sur les liens cause-conséquence, sur des check-lists d'événements redoutés et sur des expertises collectives en groupes de travail.

Dans le cadre de la filière CSC, la méthode générique développée par l'INERIS inclut cette logique de détermination de tels scénarios. L'application semi-générique de cette méthode sur un système d'injection et de stockage a été employée ici. Après une analyse de la bibliographie, des FEP (features-events-processes) et du retour d'expérience disponibles, une typologie des phénomènes a tout d'abord été définie afin de structurer les phénomènes (voir un extrait en section 3.5.1) ainsi qu'une typologie des mesures de maîtrise du risque.

Puis les liens cause-conséquence entre les processus ou mécanismes ont été définis à partir de plusieurs séances de travail d'un groupe d'experts interne à l'INERIS : ingénieurs spécialisés dans le risque accidentel et les méthodes d'analyse du risque, la modélisation de la dispersion atmosphérique, la modélisation THM en milieu souterrain, la géochimie, l'hydrogéologie, la connaissance des stockages souterrains d'hydrocarbures, la connaissance des stockages de déchets radioactifs, le risque sanitaire.

Ces résultats ont ensuite été reformulés de manière plus synthétique et représentés à l'aide d'un outil graphique de type « arbre des causes ». C'est l'outil BowTie que nous avons utilisé ici : développé en partenariat avec la société Interactive sous la plateforme Inov, il comprend à la fois : i) une base de données qui capitalise les propriétés de chaque élément du système (ou processus), ii) une interface graphique spécifique qui définit de manière intuitive les liens cause-conséquence, et iii) la possibilité d'inclure ultérieurement les mesures de maîtrise du risque.

Une version simplifiée de plusieurs de ces arbres des causes est représentée à titre illustratif ci-dessous en

Figure 15. Y sont figurés les scénarios de transfert à partir du stockage qui seront considérés aux derniers chapitres de ce rapport (seuls les scénarios N° 1, 2, 4 et 5 relatifs au CO₂ et aux impuretés sont représentés ici, pas ceux relatifs à la saumure). Un autre exemple d'arborescence entre processus, relatif à la géochimie, est également présenté au chapitre 6.

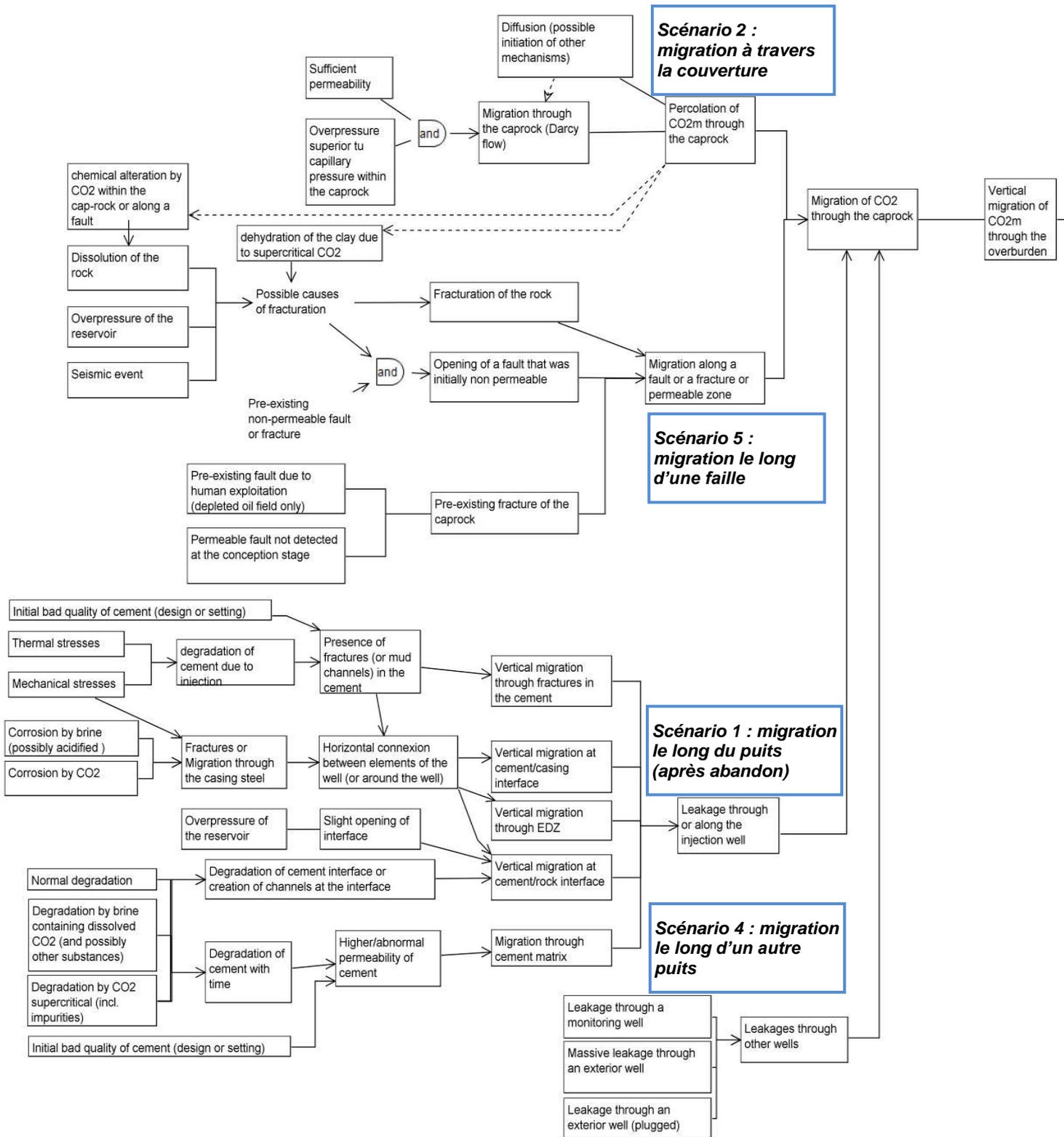


Figure 15. Arbre des causes des 4 principaux scénarios relatifs aux fuites lentes de CO₂ et d'impuretés au-dessus du site de stockage à travers la couverture

3.2.2 NIVEAUX CRITIQUES ET DEBITS CRITIQUES

3.2.2.1 DEMARCHE HABITUELLE D'EVALUATION DES RISQUES

Dans le cadre du risque accidentel, si l'on disposait d'un modèle dose-effet complet, un calcul précis des doses reçues au niveau de chaque cible pourrait être effectué et permettrait de quantifier la sévérité, par exemple : « XX personnes intoxiquées » ou « YY% d'arbres défoliés sur la zone ». Mais ce type de calcul quantifié ne pourrait avoir lieu que si les informations nécessaires étaient disponibles. Ce n'est pas le cas dans le cadre de cette étude à un stade préliminaire, étant donné notre incertitude sur les données et sur les processus en jeu : l'ambition n'est pas de mener une estimation quantifiée complète mais de mener une hiérarchisation des impacts potentiels.

Conformément à l'état de l'art pour l'étude des risques sanitaires et environnementaux, nous allons estimer s'il y a impact potentiel ou pas, pour une substance donnée et pour chaque scénario de risque complet (cumulant un scénario de transfert et un scénario d'exposition) en calculant les concentrations d'exposition dans les compartiments sensible (C) : aquifère, air respiré... Ces concentrations seront comparées aux valeurs de gestion réglementaires disponibles : il s'agit dans le cadre de la présente étude de **seuils critiques** pour les concentrations dans le compartiment (C) – par exemple, pour l'eau, les limites de qualité définissant la conformité de l'eau destinée à la consommation humaine (annexe 1 du décret du 11/01/2007 - article R1321-2 du CSP, cf. annexe D).

En ce qui concerne l'étude de l'impact sanitaire, cette démarche est similaire à celles mises en place en février 2007 par le ministère en charge de l'écologie (MEDAD, 2007) pour la gestion des sites et sols pollués.

Pour l'étude de l'impact sur les écosystèmes, au lieu des études toxicologiques ce sont des études en écotoxicologie qui servent à établir des valeurs-seuils ; des exemples de valeurs-seuils non réglementaires pour les écosystèmes sont les PNEC (Predicted No Effect Concentration, cf. le « *portail substances chimiques* » <http://www.ineris.fr/substances/fr>), établies pour l'eau ou le sol.

3.2.2.2 CALCUL DES DEBITS CRITIQUES POUR LE CO₂

La démarche ci-dessus d'évaluation des risques, qui considère des valeurs critiques d'exposition au niveau (C), est en fait un cas particulier de la logique dite « des niveaux critiques ». Etant donné le contexte spécifique et les données dont nous disposons, l'INERIS propose dans le cadre de cette étude de considérer des « débits critiques » au niveau B, bien évidemment sur la base du même modèle d'exposition.

Plus précisément, on peut établir des niveaux critiques en « remontant » de la cible D vers le terme A. Ainsi :

- Ayant fixé les cibles à étudier (niveau D), on a défini une concentration critique, dans le compartiment concerné (au niveau C);
- On peut en déduire (niveau B) un débit critique d'impureté, de nature à faire atteindre la concentration critique ci-dessus ; ce débit critique peut être également associé à une durée critique.

Ce type de calcul a trouvé une application complète et reconnue au niveau international notamment lors de l'établissement des « charges critiques » pour l'étude des effets de la pollution atmosphérique au niveau international (pluies acides, Convention ONU sur la Pollution Atmosphérique à Longue Distance) : la charge critique est un débit critique en termes de dépôt atmosphérique.

En théorie, si la solution était unique, on pourrait même descendre au niveau A afin de calculer la perméabilité critique de la couverture, l'ouverture critique de la faille, etc. - ce qui constitue une autre déclinaison de cette même logique « des niveaux critiques ». Nous ne le ferons pas ici car il y a trop d'incertitudes sur les paramètres concernés : pour aller au bout de cette démarche il faudra développer une approche probabiliste spécifique.

C'est un calcul de débit critique pour les fuites de CO₂ qui sera mené dans cette étude :

α) en « suivant » du terme source (A) au mécanisme de transfert (B) à l'aide de 6 scénarios de transfert jugés représentatifs; chaque scénario sera étudié au chapitre 5 en utilisant des modèles mathématiques de transfert. En première approche, nous considérerons des caractéristiques génériques pour les compartiments concernés (perméabilité, hauteur de la couverture...), calquées sur des données réelles.¹⁶

β) en « remontant » de la cible (D) jusqu'au mécanisme à l'origine du transfert (B) vers cette dernière : c'est l'objet du chapitre 6 : en passant par le calcul d'une concentration critique dans le compartiment étudié (C) – eau ou air – le scénario d'exposition permet de définir un flux critique en CO₂, (ou, ce qui est équivalent, un taux de dilution critique du CO₂ dans ce compartiment).¹⁷

Pour chaque scénario complet (couplant scénario de transfert + scénario d'exposition) notre analyse finale consistera alors à comparer la valeur de débit obtenue en α) à la valeur de débit critique obtenue en β).

3.2.2.3 CALCULS POUR LES DIFFERENTES SUBSTANCES ANNEXES

Nous considérerons chaque substance annexe de manière indépendante : ainsi, en première approche nous négligerons la sommation potentielle des effets, ce qui n'est pas une hypothèse conservatoire mais est justifié dans le cas de la présente étude qui est une approche préliminaire et vise à une hiérarchisation des impacts potentiels¹⁸.

Le calcul pour le CO₂ a été présenté ci-avant. Ici nous précisons le calcul mené pour les substances annexes, qui seront dissoutes dans le CO₂ - lequel sera en fait un vecteur de transfert.

¹⁶ Lorsqu'un seul jeu de données est utilisé, comme ici, c'est une approche « conservatoire » qui est communément réalisée en évaluation des risques sanitaires, c'est-à-dire que pour chaque scénario de transfert c'est une valeur raisonnablement majorante en termes de débit qui est retenue. Ultérieurement, il conviendra d'utiliser plusieurs jeux de données qui reflèteront notre incertitude, depuis des valeurs supposées « moyennes » jusqu'à des valeurs représentant les situations extrêmes ; ou bien d'utiliser une approche probabiliste pour tenir compte de la variabilité possible de chacun des paramètres.

¹⁷ En cohérence avec le scénario de transfert exposé en (1°), nous prévoyons de considérer ultérieurement plusieurs jeux de données pour refléter nos incertitudes. Ils correspondront :

- pour la nappe, à une épaisseur, à une porosité et à vitesse de transfert ;
- pour l'air, à un taux de renouvellement d'air du vide souterrain (cave) et à son volume.

¹⁸ D'une manière générale, la question de l'additivité des risques pour l'exposition à un mélange de substances continue à faire l'objet de débats. Voir chapitre 6.

Nous suivons le scénario d'exposition comme exposé en β) au 3.2.2.2 ci-dessus : pour chaque impureté présente dans le CO₂ nous calculons un débit critique pour cette substance, puis nous le convertissons :

- D'abord en débit critique en CO₂, en considérant par ailleurs une concentration moyenne de cette impureté dans le CO₂¹⁹ ;
- Puis en taux de dilution critique pour le CO₂ (par exemple dilution du CO₂ dans l'aquifère cible), mais spécifique à l'impureté considérée : plus ce taux de dilution critique en CO₂ est élevé pour une substance donnée, plus le débit critique est faible pour la substance, donc plus son impact sanitaire potentiel est fort
- Ce taux de dilution critique peut alors être comparé au taux de dilution réel obtenu pour le scénario de transfert α).

Le principe serait le même pour les impuretés ou substances annexes présentes dans la saumure (considérée comme un vecteur de transfert), cependant dans la présente étude le calcul quantitatif n'a pas été mené à bien pour le cas de la saumure.

3.2.3 MODELE CONCEPTUEL

Pour estimer les risques conformément à l'objectif fixé, on prendra en compte les compartiments cibles que sont l'air en surface et la ressource en eau, et l'on considèrera à la fois la « situation normale » et certaines « situations altérées »²⁰.

Le système considéré est schématisé en Figure 16, qui est notre modèle conceptuel de référence, sur lequel sont également représentés les sous-systèmes ou compartiments concernés, ainsi qu'une première visualisation macroscopique des scénarios à considérer.

Ces scénarios de risque (qui se déroulent du terme source A vers la cible D selon la terminologie précédente) concernent les fuites de CO₂ ou de saumure depuis le réservoir vers la surface, par la couverture, par une faille ou par un puits autre que le puits d'injection.

Les substances toxiques considérées sont d'une part le CO₂ et d'autre part les substances annexes potentiellement présentes dans le CO₂ ou la saumure.

Sont exclus de notre étude le système de captage et de transport, mais sont potentiellement concernés le système d'injection (puits et ses sous-éléments) et le « complexe de stockage » : ce dernier englobe le lieu du stockage proprement dit, et contient trois sous-systèmes qui jouent un rôle particulièrement important, à savoir (de bas en haut) :

- La roche-réservoir (ou aquifère) destinée à stocker le CO₂ injecté ;

¹⁹ En pratique, pour une substance donnée, on dispose plutôt d'une gamme de concentrations possibles dans le CO₂ injecté et le débit critique pourrait donc être transformé en plusieurs « couples critiques », composés chacun d'un débit critique de CO₂ et d'une concentration critique de cette substance dans le CO₂. Dans cette première approche, nous n'avons considéré qu'une valeur majorante pour la concentration en substance.

²⁰ La situation « normale » correspond au fonctionnement d'un site de stockage en l'absence d'incident de nature technique (perçement d'un tubage, rupture d'une vanne, défaut de cimentation, fuite par un puits externe etc.) ou géologique (perméabilité de la couverture, faille ouverte, circulation rapide de l'eau dans l'aquifère, etc.).

- La couverture (caprock) qui se trouve au contact direct du réservoir et qui il garantit la rétention du CO₂ au sein du réservoir ; sa principale caractéristique est l'imperméabilité ; il s'agit généralement d'une roche argileuse (argile, argilite) ;
- Les recouvrements, parfois appelés « couverture intermédiaire » (overburden), qui se trouvent entre la couverture et la surface du sol ; ils peuvent comprendre des niveaux imperméables et d'autres plus perméables. Sur le schéma nous avons singularisé les recouvrements superficiels, où l'on trouvera les aquifères superficiels d'eau douce qui sont des compartiments sensibles.

En ce qui concerne les compartiments sensibles et les impacts sur les cibles, pour la santé humaine nous considérerons l'air d'une part (air ambiant en extérieur et en milieu confiné de type cave), et la ressource en eau potable d'autre part ; pour les écosystèmes, une approche simplifiée à travers les limites de qualité pour les eaux souterraines et de surface sera proposée.

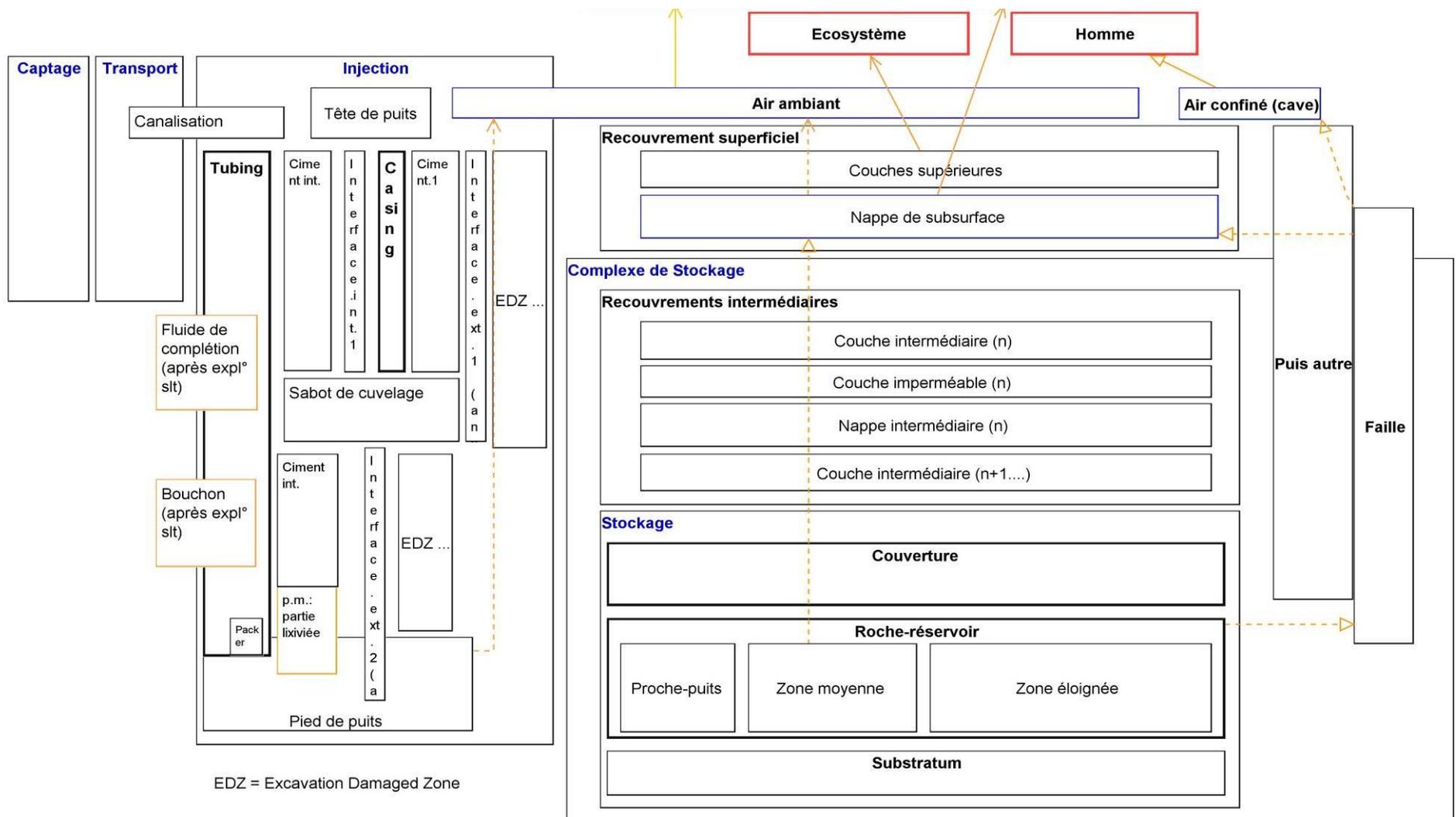


Figure 16. Modèle conceptuel de référence du CSC

3.3 CARACTERISATION DU FLUIDE INJECTE ET DES SUBSTANCES ANNEXES

3.3.1 LES DIFFERENTS TYPES DE SUBSTANCES ANNEXES

En dehors des perturbations d'ordre hydro-mécaniques de la roche, l'injection de CO₂ agira sur le fluide en place par voie physico-chimique : modification transitoire de la température de la saumure, de son acidité, de sa viscosité, de sa densité, des forces ioniques, etc. Elles engendreront en retour des modifications du faciès hydrogéochimique qui seront susceptibles d'agir sur les interactions eau/roche (processus de dissolution et de précipitation).

Cette partie du rapport traite des conséquences sur le long terme des perturbations des réservoirs et des scénarios possibles d'évolution des systèmes ainsi perturbés.

Outre le cas du CO₂, l'analyse des risques d'un stockage devra considérer le devenir de différentes substances annexes, ces dernières pouvant être de trois sortes :

- i) Impuretés « primaires » injectées avec le CO₂ ; on pense en premier lieu aux « gaz annexes », ou principales impuretés avec des concentrations pouvant atteindre quelques %, tels les NO_x, SO_x, l'oxygène, etc. ; cependant des substances toxiques -métalliques ou organiques- peuvent être présentes en teneur beaucoup plus faibles.
- ii) Eléments à l'état de trace mais potentiellement toxiques, remobilisés dans le réservoir ou les recouvrements suite aux perturbations chimiques; ces impuretés « secondaires » peuvent être des métaux, des actinides ou des composés organiques.
- iii) Gaz natif (CH₄, H₂S...) chassé par le CO₂.
Le devenir de chacun de ces substances est à analyser à la fois en évolution normale et en évolution dégradée du système.

Par la suite, l'INERIS effectuera une analyse quantitative des risques d'impacts sanitaires et environnementaux pour les deux premiers types de substances. La présente section synthétise les connaissances actuellement disponibles pour le cas (i) – impuretés « primaires », tandis que le cas (ii) des impuretés « secondaires » sera traité au chapitre 4, car il fait appel à des notions spécifiques en géochimie et à l'évolution des tampons naturels contrôlant des systèmes acido-basiques et redox²¹ à grande échelle.

Dans le présent rapport, l'impact sanitaire ne sera estimé d'une manière complète que pour les substances « primaires ».

3.3.2 LE CAS PARTICULIER DES IMPURETES « PRIMAIRES »

Le CO₂ ne sera pas injecté à l'état pur car diverses impuretés viendront s'y ajouter en fonction de son origine et de son mode de captage (Gombert et al., 2009).

Sur le plan législatif, la directive européenne 2009/31/EC relative au stockage géologique du dioxyde de carbone stipule que le « flux de CO₂ est majoritairement composé de dioxyde de carbone », tandis que sa transcription en droit français précise

²¹ Employé (ici et dans la suite du document) comme abréviation de « oxydo-réducteur »

même que le fluide doit être « essentiellement composé de dioxyde de carbone ». Cependant, un flux de CO₂ contiendra des substances qui se sont associées dès la combustion ou lors des opérations de captage. Dans tous les cas, le fluide injecté et ses conditions de stockage devront garantir l'absence de risques pour la santé et l'environnement.

Il existe une réelle lacune scientifique concernant la nature et la concentration des impuretés en sortie des procédés de captage : les études sur l'impact des impuretés présentes dans le CO₂ supercritique sont donc fortement incomplètes (Gunter et al., 2000; Knauss et al., 2005).

Jacquemet et al. (2007) précisent que le gaz en provenance d'une unité productrice d'électricité est « un CO₂ impur » et que la nature et la teneur des impuretés « seront fonction du type de combustible employé, du type de procédé de conversion énergétique de la centrale et du type de procédé de captage ».

Comme cela a été déjà précisé, on pense en premier lieu aux « gaz annexes », ou impuretés qu'on pourra qualifier de majeures, dont en premier lieu « le triplet N₂+O₂+Ar, le H₂S, les SO_x et les NO_x » ainsi que de l'eau. Leur concentration totale peut atteindre jusqu'à 10% en volume.

Les impuretés peuvent également être des composés en teneurs beaucoup plus faibles, mais potentiellement plus toxiques, avec notamment les éléments métalliques ou les composés organiques. Dans la suite de l'étude, nous considérerons des données publiques de facteurs d'émission pour les impuretés dans les fumées issues de différentes sources de combustion : émissions de chaudière fonctionnant au gaz naturel, d'un four de verrerie fonctionnant au fioul lourd, de biogaz issu de résidus de fabrication de pâte à papier, etc.

Une approche majorante a été retenue pour définir les concentrations en impuretés. Faut d'information précise, nous avons retenu en première approche les valeurs maximales constatées, et nous avons considéré que l'intégralité des impuretés présentes dans les fumées de combustion se retrouvent dans le CO₂ injecté ; ces hypothèses sont bien entendu très sévères, mais conforme à l'état de l'art en analyse des risques. Cette analyse est détaillée en annexe B, et l'ensemble des valeurs retenues sont en annexe F. Le Tableau 3 en résume l'essentiel. Au chapitre 6 relatif à l'impact sanitaire, on précisera quelles substances sont retenues pour cette étude.

Nous reprenons dans le Tableau 2 un inventaire des impuretés potentiellement présentes, qui a été présenté par l'IFP en 2007 lors d'une réunion technique sur le CSC, pilotée par la DGEMP au Ministère en charge de l'Industrie. Ce tableau indique les différentes impuretés, inhérentes aux principales méthodes de captage, susceptibles d'accompagner le CO₂ capté. Il permet d'illustrer à la fois les connaissances sur ce sujet et les difficultés de connaître la teneur en substances métalliques ou organiques.

Tableau 2. Inventaire des impuretés potentiellement co-injectables (d'après IFP, 2007)

Capture from		Oxyfuel-combustion		Post-Combustion	IGCC	
Case		CO ₂ /SO ₂	CO ₂ -SO ₂		CO ₂ / H ₂ S	CO ₂ +H ₂ S
Component						
H ₂ O	vol%	0.141	0.141	0.141	0.140	0.140
CO ₂	vol%	91.611	90.284	99.802	97.845	95.616
Ar	vol%	5.702	5.619	0.021	0.050	0.049
O ₂	vol%	1.601	1.578	0.003	unknown	unknown
SO ₂	vol%	0.076	1.527	0.001		
NO	vol%	0.248	0.244	0.002	unknown	unknown
N ₂	vol%	0.612	0.603	0.021	0.030	0.030
H ₂	vol%				1.72	1.68
H ₂ S	vol%				0.01	2.28
Hydrocarbons	ppmv			30	unknown	unknown
CO	ppmv	unknown	unknown	10	1700	1700
CH ₄	ppmv				350	350
Mercaptants	ppmv				220	220
NH ₃	ppmv	Trace	Trace	unknown	30	30
HCN	ppmv	Trace	Trace		< 5	< 5
HCl	ppmv	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Hg	ppmv	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Particulates	ppm	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Metals	ppm	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
MEA	ppm			unknown		

Tableau 3. Concentrations retenues pour les principales impuretés, par traitement des mesures à l'émission dans les fumées de rejets industriels (d'après CITEPA, 2009)

arsenic	ppm	5,8E-02
nickel	ppm	9,0E+00
plomb	ppm	4,4E-01
sélénium	ppm	5,1E-02
mercure	ppm	3,2E+00
benzène	ppm	1,3E-01
naphtalène	ppm	4,5E-01
benzo(a)pyrène	ppm	6,0E-03
tétrachloroéthylène	ppm	9,7E+00
trichloroéthylène	ppm	2,3E+01

Comme le précise (Zuddas, 2009), peu d'études ont abordé le rôle physico-chimique des impuretés qui seront présentes dans le CO₂ injecté sur les saumures profondes (sauf les études sur l'injectivité et les études concernant les ciments), et aucune à notre connaissance sur les impuretés « mineures » de type métallique ou organique.

Au sein du Département des Sciences de la Terre du Lawrence Livermore National Laboratory aux Etats-Unis Knauss et al. (2005) ont réalisé une simulation d'injection de CO₂ pur et de CO₂ renfermant de l'H₂S ou du SO₂ comme impuretés. L'injection a été simulée pendant une période de 5 ans dans un aquifère salin profond hébergé par une roche réservoir carbonatée puis le retour à l'équilibre du système a été observé sur une période de 95 ans.

Ces auteurs montrent qu'à la fin de la période d'injection de CO₂ pur, le front de CO₂ a avancé de 300 m du fait des interactions fluide-roche. Sur le plan du pH, on observe :

- une chute brutale de 6,7 à environ 3,3 au point d'injection ;
- une première remontée rapide jusqu'à environ 4,5 dans les 75 premiers mètres autour du point d'injection, correspondant à la dissolution complète de la calcite dans cette zone, assimilée au champ proche-puits ;
- une seconde remontée jusqu'au pH de départ entre 75 et 300 m de distance au point d'injection, correspondant à un domaine où la calcite est encore instable (échanges entre dissolution et précipitation) puis une zone stable au-delà de 300 m où la saumure n'a pas été affectée par l'injection.

L'injection simultanée de H₂S avec le CO₂ n'a pas d'effet majeur sur la physico-chimie ni sur les interactions fluide-roche. En revanche l'injection conjointe de CO₂ et de SO₂ abaisse significativement le pH qui atteint 1 au point d'injection. Il peut alors se former de l'anhydrite dans un rayon de 200 m autour du puits. Cependant, les mêmes étapes que précédemment sont de nouveau observées, la première remontée du pH étant simplement plus importante.

Ces auteurs ont simulé l'évolution physico-chimique du site de stockage sur une période de 100 ans après l'injection de CO₂ et de SO₂ : ils montrent que la présence de cette impureté induirait la précipitation supplémentaire de carbonates liée à la libération des métaux alcalino-terreux et de l'aluminium du fait de la dissolution d'autres minéraux de la roche réservoir.

3.4 RETOUR D'EXPERIENCE

3.4.1 ANALYSE DE L'ACCIDENTOLOGIE

La première démarche permettant d'appréhender la nature et l'importance des aléas qui peuvent survenir sur un site de stockage géologique de CO₂ consiste à étudier l'accidentologie recensée dans ce domaine ou dans des domaines proches.

Dans le domaine du stockage géologique du CO₂, l'accidentologie est pour l'instant peu fournie, voire inexistante, du fait du faible nombre de stockages (ou pilotes industriels) opérationnels dans le monde et du fait de leur faible durée d'existence à ce jour (Gombert et al., 2009) : le site de stockage géologique de CO₂ le plus ancien est en effet celui de Sleipner qui ne date que de 1996.

L'INERIS émet la recommandation qu'une base de retour d'expérience (REX) spécifique au CSC soit construite, sur une base internationale si possible. Elle devrait intégrer bien évidemment les accidents notables constatés (fuites, accidents du travail), mais également tous les incidents rencontrés en phase d'exploitation, ainsi que les difficultés aux actions de surveillance : dysfonctionnements des appareils et difficultés de maintenance, surprises rencontrées dans l'évolution du panache de CO₂, etc. Cette base de données devra intégrer les installations de surface et le sous-sol. Conformément à l'état de l'art pour les risques technologiques, elle devra être mise en place par les autorités (Etat, Union Européenne), avec la rigueur nécessaire, mais sera alimentée par les opérateurs, au fur et à mesure que des incidents sont rencontrés.

Au-delà de la diffusion des connaissances scientifiques (à laquelle les nombreux congrès et publications contribuent déjà), l'objectif sera de diffuser une information concrète sur les incidents et leur probabilité d'occurrence, sur les scénarios de risques potentiels et les processus en jeu, et enfin sur l'efficacité des mesures de maîtrise mises en place sur les sites. Ceci sera utile, d'une part pour les opérateurs des futurs sites, et d'autre part pour les autorités en charge de leur autorisation et de leur suivi. Avoir une base de données dédiée contribuera à long terme au maintien d'une mémoire des événements, des risques et des technologies adaptées. On pourrait même imaginer que dans le cas de projets démonstrateurs financés par des fonds publics, l'alimentation régulière d'une telle base de REX soit rendue obligatoire, dès le stade du pilote ou du démonstrateur. Précisons que la France dispose d'un savoir-faire affirmé en la matière et reconnu au niveau européen, avec notamment le BARPI, service dédié du Ministère en charge de l'Ecologie.

3.4.2 ANALYSE DES ANALOGUES INDUSTRIELS

Il existe un certain nombre de stockages souterrains qui peuvent être considérés comme des « analogues industriels » des sites de stockage géologique de CO₂. Il s'agit principalement (Gombert et al., 2009) :

- des stockages de gaz naturel et d'hydrocarbures liquides ;
- des opérations de récupération assistée d'hydrocarbures en gisement de gaz et de pétrole mais également dans les veines de charbon (récupération de méthane par injection de CO₂) ;
- des stockages géologiques de déchets radioactifs.

Dans le cadre du projet ANR PICOREF, l'INERIS a effectué une recherche sur la base des données française ARIA du Ministère en charge de l'Ecologie, qui recense les incidents et accidents industriels (Roux et al, 2009) : y sont rassemblés les cas d'accidents documentés dans la littérature concernant les stockages souterrains de gaz.

L'un des cas les plus intéressants pour constituer un retour d'expérience sur l'analyse des aléas liés à la filière CSC concerne la fuite survenue en 2001 à Hutchinson aux Etats-Unis : du gaz, provenant d'un stockage souterrain en site naturel, s'est infiltré à travers les anfractuosités du terrain et les failles et a provoqué l'éruption de plusieurs geysers jusqu'à 11 km de distance. Cela montre que, dans des conditions spécifiques, des phénomènes d'occurrence soudaine en surface peuvent avoir lieu tout en étant initiés par des mécanismes profonds à cinétique plutôt lente.

La grande majorité des accidents recensés concernent les installations de surface mais l'IEA (2006) a également recensé 9 incidents avant 1970 et 8 sur la période 1980-2004 dans les sites de stockages souterrains de gaz naturel dont un survenu dans un stockage en aquifère et un en gisement épuisé.

En ce qui concerne les causes ou facteurs ayant participé à l'occurrence de ces accidents et qui sont pertinents pour les stockages géologiques de CO₂, on relève principalement les suivants :

- un défaut d'étanchéité au niveau des vannes régulatrices du débit de gaz,
- une dégradation du cuvelage et/ou de la cimentation des puits,
- une dégradation de la couverture du réservoir de stockage.

3.4.3 ANALYSE DES ANALOGUES NATURELS

3.4.3.1 ANALOGUES PROFONDS

On appelle « analogue naturel » une roche-réservoir profonde renfermant des fluides naturels riches en CO₂ à l'état gazeux ou dissous (Gombert et al., 2009). Il s'agit d'identifier des situations naturelles comparables aux situations d'injection et de stockage artificiel du CO₂ pouvant illustrer certaines propriétés d'un système roche-fluide riche en CO₂. Ces analogues constituent un enseignement précieux et un outil pour la prévision phénoménologique des processus contrôlant la réactivité chimique dans un contexte proche de celui envisagé pour le stockage géologique de CO₂.

On a vu précédemment le cas des fluides thermominéraux comme analogues des saumures profondes et on présente, ci-après, le cas des accumulations naturelles profondes de CO₂. Ces travaux résultent essentiellement de publications scientifiques réalisées pour les recherches d'énergie géothermale et pétrolière.

Au cours des explorations pétrolières, plusieurs accumulations de CO₂ naturel ont été retrouvées dans le sous-sol. En France, une dizaine de ces stockages géologiques naturels de CO₂ ont été découverts dans les années 60 : ils sont essentiellement localisés dans le sud-est de la France ainsi que dans le Massif Central. Certains sont captés par forages profonds comme l'accumulation de Montmiral, encore en exploitation dans la Drôme, située à une profondeur de plus de 2400 m. A cet endroit, la composition chimique de l'eau prélevée à la tête des puits a changé dans le temps et la salinité finale dépasse maintenant 75 g/L.

Des études réalisées par le BRGM (Czernichowski-Lauriol et al., 2002 et 2006) indiquent que ces changements pourraient correspondre à une remontée de saumure profonde. En particulier, Pauwels et al. (2007) concluent que la proportion de CO₂ résultant du mélange des eaux serait responsable des variations de la composition des éléments majeurs dans les fluides échantillonnés.

Une analyse de l'évolution de la composition des éléments mineurs et en trace dans ce contexte naturel et le suivi de leur éventuelle évolution temporelle pourrait constituer un axe d'observation intéressant pour appréhender l'évolution du système et en particulier le devenir de certaines éléments potentiellement toxiques.

3.4.3.2 ANALOGUES SUPERFICIELS

Le CO₂ présente aussi des risques d'accumulation dans la tranche profonde des eaux de surface, notamment des lacs : la solubilité du CO₂ augmentant avec la pression, en cas de mouvement brusque de cette tranche d'eau profonde, la pression partielle de CO₂ peut alors rejoindre la pression hydrostatique ambiante, générant la possibilité d'une libération brutale du CO₂ stocké par stratification au sein des couches profondes (Oldenburg et Lewicki, 2006).

Au cours des trente dernières années, trois catastrophes naturelles impliquant d'importants dégagement de CO₂ d'origine volcanique ont été observés (Holloway et al., 2007) :

- complexe volcanique Dieng à Java (Indonésie) en 1979 (142 morts) ;
- lac Monoun au Cameroun en 1984 (37 morts) ;
- lac Nyos au Cameroun en 1986 (1746 morts).

La plus connue est l'éruption de CO₂ du lac Nyos. Le CO₂, probablement d'origine volcanique, se serait progressivement stocké dans les eaux profondes du lac et s'en serait échappé sous l'effet d'un « renversement » du lac, provoqué par un séisme ou un glissement de terrain. Le phénomène est connu sous le nom « d'éruption limnique ». Une fois amorcé, le processus d'ex-solution se serait développé dans l'ensemble des eaux du lac par une réaction en chaîne qui conduit à une « ébullition » du CO₂ (Oldenburg et Lewicki, 2006). Au total, 240 000 tonnes de CO₂ d'origine profonde se sont brutalement échappées de ce lac volcanique et se sont dispersées sur 14 km aux alentours. L'accumulation du CO₂ dans des vallées encaissées et particulièrement confinées a provoqué la mort par asphyxie de plus de 1700 personnes et de dizaines de milliers d'animaux.

Cette hypothèse d'une éruption limnique a cependant été contredite par d'autres scientifiques (cf. Tazieff, 1989) qui établissent la permanence de la stratification des eaux du lac, y compris lors de nouvelles explosions observées ultérieurement à 1986. Ils privilégient l'hypothèse d'une éruption phréatique car les analyses de la teneur en CO₂ des eaux du lac montrent que très peu de CO₂ dissous a été libéré lors de la catastrophe.

3.5 PRESENTATION DES PRINCIPAUX ALEAS LIES AU STOCKAGE DE CO₂

3.5.1 LES PHENOMENES IMPACTANTS : UNE TYPOLOGIE

Ce processus final qui provoque l'impact sur une cible, peut être appelé « phénomène impactant » (PI). Ce terme a été proposé par l'INERIS (Gombert, 2009a), en élargissant le terme de « phénomène dangereux » utilisé dans les études de dangers pour les risques technologiques)²². Il affirme la volonté d'inclure à la fois les événements accidentels et les processus de plus long terme (tels les impacts environnementaux), et d'inclure à la fois l'évolution normale et l'évolution altérée du système. L'ambition est ici d'aider à structurer l'exercice d'analyse des risques l'ensemble de la filière CSC (captage-transport-injection- stockage).

²² Voir : Arrêté du 29 septembre 2005 relatif à l'évaluation et à la prise en compte de la probabilité d'occurrence, de la cinétique, de l'intensité des effets et de la gravité des conséquences des accidents potentiels dans les études de dangers des installations classées soumises à autorisation, JO du 7 octobre 2005.

Tout scénario de risque relatif au stockage finira par un événement qui appartiendra à l'une des 8 familles de « phénomènes impactants » ci-dessous, sans préjuger de leur importance :

- EM - Emission massive de gaz toxique à l'air libre (effet toxique du CO₂ lui-même, ou très éventuellement d'autres gaz)
- EC - Emanation lente de CO₂ ou
- ES – Emanation lente de substances annexes (impuretés du CO₂ ou substances remises en solution dans le réservoir, ou encore gaz natif) : EC et ES étant des émanations au voisinage de la surface, c'est-à-dire à l'air libre ou dans un milieu confiné de type tunnel ou cave, ou encore au fond de la mer en cas de stockage off-shore (effet toxique ou écotoxique).
- PC - Pollution par le CO₂ (pur ou dissous dans un fluide), ou
- PS – Pollution par d'autres substances : PC et PS atteignant un compartiment dans le recouvrement - principalement aquifère ou sol (effets possibles sur l'écosystème ou sur l'utilisation de la ressource) – suite à la migration via le sous-sol, ou éventuellement à un rejet par une installation de surface.
- H – Effet Hydraulique : perturbation du régime hydraulique ou surpression.
- MP – Effets mécaniques progressifs, tels la surrection (remontée) des terrains
- MS – Effets mécaniques soudains provoqués par le stockage – à distinguer du séisme en tant qu'éventuelle cause exogène
MP et MS générant des effets mécaniques : modification des propriétés mécanique des terrains, dégâts possibles aux bâtiments (donc effets potentiels sur les personnes)²³

Dans l'esprit de la plupart des acteurs, les phénomènes les plus redoutés sont les pertes de confinement du CO₂ lui-même :

- D'une part les émissions massives en surface (EM), principalement en période d'exploitation : soit sur des installations de surface telles les canalisations (qui sont susceptibles d'être proches de lieux d'habitation), soit en provenance du sous-sol si un cheminement préférentiel se crée (faille, ancien puits mal colmaté...) et que la surpression importante permet au CO₂ non encore dissous de gagner la surface.
- D'autre part les émissions lentes (EC) qui peuvent survenir sur tous les maillons de la chaîne CSC, y compris à long terme : par exemple, fuite en transitant par le puits d'injection ou par un ancien puits destiné à un autre usage et non colmaté, ou percolant à travers les couches géologiques.

Mais les migrations dans les couches géologiques, même lentes ou limitées, sont susceptibles d'avoir des effets sur différents compartiments sensibles (pollutions PC et PS), voire d'atteindre la surface (émanations EC et ES) ; elles concernent non seulement le CO₂ mais également les substances annexes. Elles peuvent survenir en évolution normale comme en évolution altérée du système.

²³ A ces 8 phénomènes impactants on peut ajouter deux phénomènes propres aux installations de surface, et liés à la présence éventuelle de produits inflammables : F – Feux (incendies, effet thermique), et E - Explosions (effet de surpression ou effets thermiques). Il s'agit exclusivement de phénomènes de nature accidentelle. Avec les dix phénomènes impactants on couvre l'ensemble des risques de la chaîne CSC.

D'une manière générale, les aléas liés au réservoir d'un stockage géologique de CO₂ sont susceptibles de s'exprimer à la fois au niveau du réservoir proprement dit, mais également au niveau du recouvrement et aquifères sus-jacents –voire à la surface. Ils concernent donc toutes les cibles (homme, écosystème, aquifères et éventuelles autres ressources économiques souterraines, effet de serre).

Précisons qu'une faible quantité de CO₂ arrivant dans des aquifères exploités pour l'eau potable n'aurait qu'un risque direct limité car les eaux carbonatées et le CO₂ gazeux ne portent pas directement atteinte à la santé humaine ; cependant l'évaluation de l'impact environnemental d'éventuelles fuites de CO₂ dans de tels aquifères pourra porter sur les effets indirects, c'est-à-dire sur les variations hydrogéochimiques générées par l'augmentation de la dissolution du CO₂ dans ces systèmes, et surtout sur les impuretés.

Certains phénomènes sont à ce jour peu étudiés et leur ampleur n'a pas été estimée, tels les phénomènes de type pollution par les substances annexes (PS) ou, pour les phénomènes de type hydraulique (H) : modification des niveaux de nappe ou des écoulements hydrauliques à longue distance, voire des rejets de saumure en surface, liés à la poussée du fluide injecté.

On peut noter que le phénomène impactant MS (mécanique de type séisme) est exclusivement de nature accidentelle – et pour EM (émission massive) il s'agira toujours de situations accidentelles ou altérées. Si les phénomènes de type mécanique (MP et MS) sont ici considérés en tant que phénomènes impactant directement des cibles (bâtiments par exemple), il faut noter qu'une autre conséquence évidente de ces phénomènes est de provoquer à leur tour une migration des fluides, et donc les phénomènes finaux EC et ES par exemple. On peut penser qu'une fissuration d'origine mécanique peut se traduire par une augmentation de la perméabilité conduisant à une migration des fluides (CO₂, saumure) et d'impuretés dans des horizons initialement réputés étanches.

Le Tableau 4 résume ces phénomènes et identifie leurs caractéristiques principales – notamment en identifiant les cibles concernées, et en précisant lesquels sont davantage liés à l'évolution normale du stockage, à son évolution altérée ou à des situations accidentelles.

Les aléas de nature mécanique seront décrits plus en détail à la section suivante, au sein du présent chapitre. Dans la suite de l'étude, on traitera principalement des impacts possibles des phénomènes causés par des « migrations » ou des « fuites », et donc identifiés ci-dessus comme EC et ES, PC et PS. Rappelons que les « phénomènes impactants » cités ici ne sont que la partie finale d'un (ou plusieurs) scénarios de risque. En amont, différents mécanismes (causes) sont possibles et définissent autant de scénarios possibles.

La prise en compte de l'ensemble de ces éléments devra déboucher sur la nécessité d'établir des critères de sélection des futurs sites de stockage géologique de CO₂, notamment en termes de structure géologique (épaisseur et perméabilité de la couverture, structure tectonique) et de comportement hydrogéologique du réservoir visé (perméabilité, vitesse et sens d'écoulement).

Tableau 4. Synthèse des phénomènes impactants et de leurs caractéristiques

Catégorie du phénomène	Sous-catégorie et Code	Type de situation	Principaux compartiments sensibles (D)	Principales cibles (E)	Type d'effet
Feux et Explosions	F	Accidentelle (inst ^{os} de surface)	Air libre	Homme	Thermique
	E	Accidentelle (inst ^{os} de surface)	Air libre	Homme	Thermique Surpression
Emission massive de CO₂ à l'air libre	EM	Altérée ou accidentelle	Air libre	Homme Performance	Toxique
Emanations lentes en surface	EC (pour le CO ₂)	Normale ou Altérée	Air libre / cave ou cavité	Ecosystème Homme Performance	Ecotoxique Toxique
	ES (pour les substances annexes)	Normale ou Altérée	Air libre / cave ou cavité	Homme	Toxique
Pollutions	PC (pour le CO ₂)	Normale ou Altérée	Aquifère de subsurface Ressource	Ecosystème Ress. économ.	Ecotoxique / perturbation
	PS (pour les substances annexes)	Normale ou Altérée voire accidentelle (inst ^{os} de surface)	Aquifère de subsurface Ressource	Ecosystème Ress. économ.	Ecotoxique / perturbation
Hydraulique	H	Normale	Eaux de surface ou subsurface	Ecosystème Ress. économ.	Hydraulique / perturbation
Mécanique	MP (progressif, ex : surrection)	Normale voire Altérée	Surface	Biens et hommes (indirectement)	Mécanique
	MS (soudain, ex : séisme)	Accidentelle	Surface	Biens et hommes (indirectement)	Mécanique

La typologie ci-dessus regroupe et élargit les éléments trouvés dans la littérature, tels :

- Les 11 mécanismes recensés par Bouc et al. (2010) – qui sont des exemples de scénarios possibles,
- Certains aléas répertoriés dans la base de donnée de FEPs (Features, Events, Processes – ou « caractéristiques, événements, processus ») mise en place par Quintessa (Savage, 2008) : cette base de données est en fait un excellent point de départ pour créer une culture commune et pour mener une analyse de risques, mais elle ne se focalise pas sur les scénarios de risques, elle répertorie tous types d'événements -anthropiques ou climatiques par exemple- des faits et des situations initiales dans le sous-sol, et des processus.
- Les événements recensés dans les exercices d'analyse de risques partiels que l'on trouve dans la littérature, tant pour les installations de surface que dans le sous-sol tels DNV (2003), Mainguy et al. (2007), Nordbotten et al. (2009), Oldenburg et al. (2009), Smyth et al. (2009), Roux (2009).
- La synthèse réalisée par Benson et Cook (2005) du Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Les 5 types d'aléas de Damen et al. (2006) : fuite de CO₂, fuite de gaz natif, sismicité induite, mouvement de la surface du sol, contamination des aquifères et autres réservoirs avoisinants.

Nous détaillons ci-dessous les deux dernières références citées.

Benson et Cook (2005) ont illustré (Figure 17) les différents processus problématiques, tels l'accumulation de CO₂ (dans un aquifère ou en surface dans un lac ou dans une dépression) et les principaux types de fuite : fuites de puits (en activité ou abandonnés), fuites par failles, fuites à travers la couverture, fuites suite à une migration latérale au sein du réservoir de stockage.

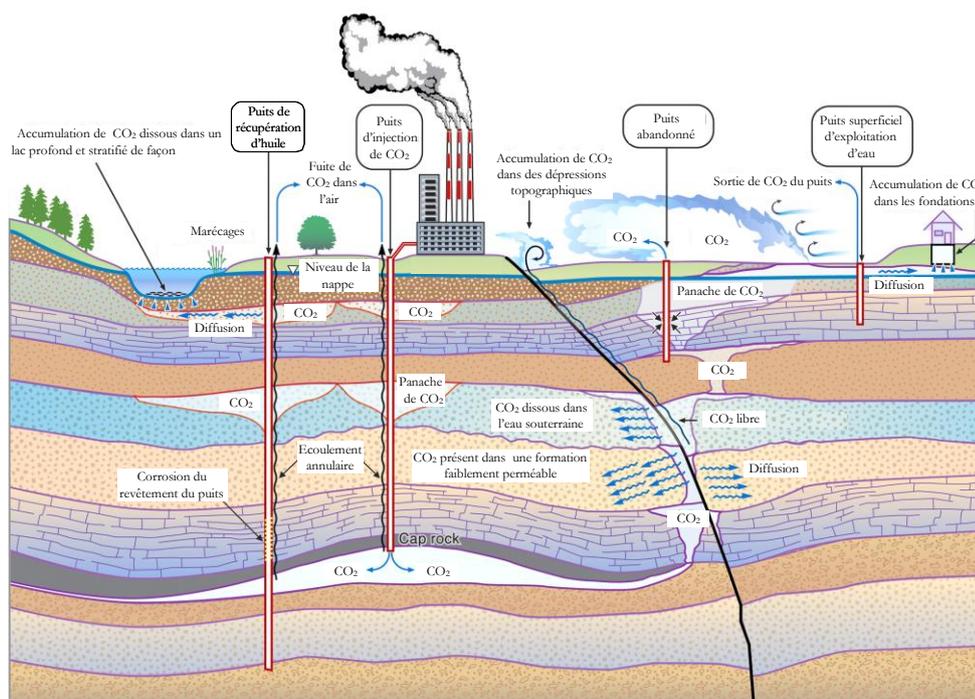


Figure 17 : Chemins potentiels de fuite et processus associés au stockage géologique de CO₂ (Benson et Cook, 2005)

Damen et al.(2006) propose cinq catégories d'aléas, repris par (IPCC, 2006), auxquelles il faut toutefois ajouter une sixième catégorie « impact hydraulique » suggérée par le retour d'expérience récent (Gombert, 2009) :

1. Mouvement de la surface du sol (cf. le phénomène impactant MP ci-dessus) : l'ajout de matière (CO₂) ou, à l'opposé, la compaction de la roche réservoir sous le jeu de la dissolution chimique de l'encaissant, pourrait entraîner des mouvements de la surface du sol de l'ordre du mm ou du cm ;
2. Fissuration de la roche (cf. les phénomènes impactants MP et MS ci-dessus) : l'injection du CO₂ conduit à augmenter la pression du fluide dans le réservoir, ce qui peut produire un déséquilibre du champ des contraintes mécaniques, principalement à proximité du puits d'injection (champ proche-puits) ; cela pourrait provoquer la réactivation de failles, voire l'apparition de fissures dans certains cas extrêmes, ainsi que de la sismicité induite dans le cas de phénomènes dynamiques.
3. Impact hydraulique (cf. le phénomène impactant H ci-dessus) : par le jeu des modifications de pression, les écoulements hydrogéologiques et le niveau de certaines nappes sont susceptibles d'être perturbés.
4. Fuite de CO₂ (cf. les phénomènes impactants EC et PC ci-dessus) : il s'agit d'une migration du gaz injecté depuis le réservoir vers les formations voisines et éventuellement vers la surface ;
5. Fuite de gaz natif (cf. le phénomène impactant PS et ES ci-dessus) : l'injection de CO₂ dans des gisements pétroliers épuisés ou des veines de charbon, c'est-à-dire des réservoirs contenant du gaz natif initialement en place (méthane, alcanes légers, H₂S), peut provoquer la désorption de ce gaz et entraîner ainsi sa fuite, avec des conséquences locales potentielles (contamination des nappes d'eau potables, danger d'accumulation dans les zones confinées telles que des caves, risque explosif...) mais aussi globales (le méthane étant également un gaz à effet de serre) ;
6. Contamination des aquifères et autres réservoirs avoisinants (cf. les phénomènes impactants ES et PS ci-dessus) : comme déjà précisé plus haut, on peut distinguer sous cette catégorie :
 - Les impuretés « primaires » associées au CO₂ injecté, dont certaines sont potentiellement polluantes ;
 - Les impuretés « secondaires », potentiellement remises en solution suite à la perturbation de l'équilibre géochimique consécutive à la dissolution du CO₂. ce point est détaillé au chapitre 4.

D'une manière générale, en amont de tous ces aléas, trois principaux types de processus ont lieu au sein du site de stockage :

- les contraintes géomécaniques qui se développent en réponse à la surpression induite par l'injection de quantités massives de CO₂ ;
- les réactions hydrogéochimiques dues à la dissolution du CO₂ injecté qui vont modifier l'état d'équilibre de la composition des saumures profondes et induire des phénomènes de dissolution-précipitation au sein de la roche-réservoir ;
- les processus microbiologiques.

3.5.2 LES ALEAS LIES AU Puits D'INJECTION

3.5.2.1 ALTERATION DES CIMENTS ET IMPORTANCE DES DISCONTINUITES

Les puits d'injection de CO₂ sont à ce jour d'une conception très proche de ceux que l'on peut trouver dans le contexte de l'exploitation des hydrocarbures ou des stockages souterrains de gaz naturel.

Watson et Bachu (2007) se sont intéressés aux facteurs de risque de fuite des puits d'exploration ou d'exploitation d'hydrocarbures à partir d'une étude d'un échantillon de 142 puits dans la province de l'Alberta (Canada) qui compte plus de 362 000 puits dont plus de 116 000 abandonnés. Selon ces auteurs, les facteurs de risques recensés comprennent :

- la zone géographique de réalisation ;
- la déviation (puits non vertical) ou non des puits ;
- le type et la méthode d'abandon ;
- l'application de la réglementation ;
- l'absence de cimentation.

A l'échelle d'un puits, Viswanathan et al. (2008) ont défini les processus de fuite susceptibles d'affecter la cimentation (Figure 18). Ils mettent ainsi en évidence des possibilités de fuite aux interfaces entre le ciment et d'une part le cuvelage, d'autre part la roche encaissante. Ces conclusions rejoignent les travaux de Giraud (2007) pour lequel les fuites par puits résultent des phénomènes suivants :

- la corrosion des cuvelages ;
- la lixiviation du ciment ;
- la dégradation par carbonatation du ciment ;
- la formation d'un micro-annulaire aux interfaces ciment/cuvelage et/ou ciment/formation.

Selon Giraud (2007), ce micro-annulaire pourrait avoir une épaisseur de 5 à 30 µm et se développer sur 50 à 100% de la hauteur de cimentation, créant ainsi un chemin préférentiel continu pour les fluides. Par ailleurs il montre, par modélisation, que la perméabilité de la zone dégradée du ciment croît au cours de la première dizaine d'années de fonctionnement jusqu'à atteindre 10 fois la valeur initiale : cela est notamment dû à la création d'un annulaire de corrosion du ciment dont l'épaisseur finit par atteindre l'ordre de grandeur du millimètre.

Pour nombre d'autres auteurs (Roegiers, 2002 ; Heffer, 2002 ; Oldenburg, 2007), l'interface roche-ciment constitue un chemin d'écoulement privilégié du fait de l'endommagement des parois du puits induit par l'opération de creusement et renforcé par les sollicitations qui s'appliquent au puits au cours de la phase d'injection (variations de pression et de température).

Le grand nombre de puits utilisés pour l'injection de gaz acides et/ou de CO₂ dans l'Alberta a permis à Bacchu et Watson (2009) de réaliser une revue des incidents rencontrés. L'importance des choix concernant les types de ciment, les stimulations du réservoir et les procédures d'abandon a été mise en évidence. Le nombre de

problèmes rencontrés par puits (entre 0,4 et 1,6 par puits en moyenne) ne peut néanmoins être généralisé du fait des procédures particulières de stimulation de l'encaissant (fracturation hydraulique, acidification) : on rappelle qu'il s'agit initialement de puits d'exploration d'hydrocarbures qui ont été reconvertis en puits d'injection.

La mise en place d'une réglementation plus stricte dès 1994 pour les opérations de forage et d'abandon a permis de réduire l'incidence des problèmes²⁴. Celle-ci précise en particulier les opérations d'isolement des horizons d'eau douce de ceux producteurs d'hydrocarbures et de saumures.

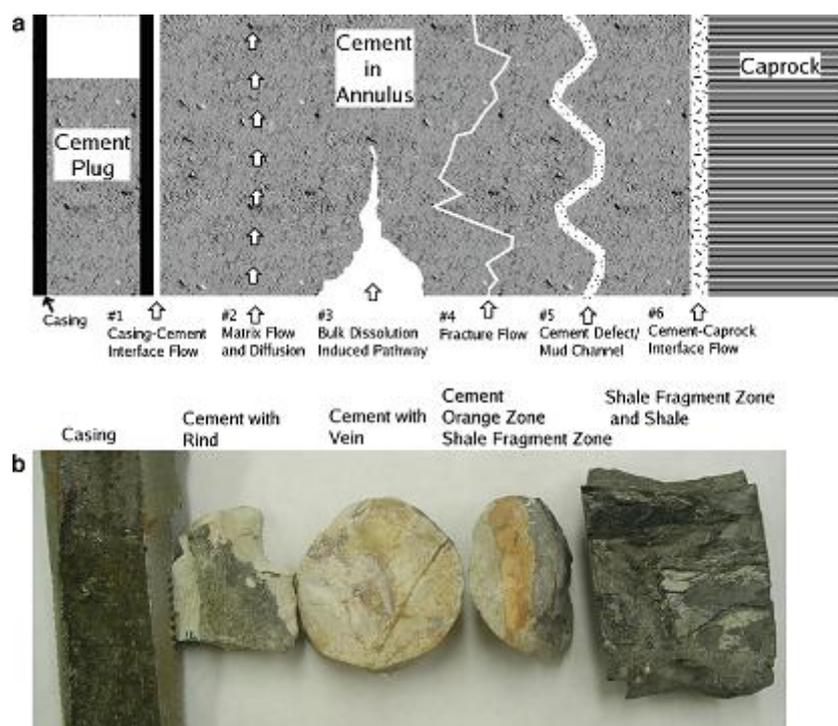


Figure 18. Schéma des différents processus de fuite autour d'un sondage et échantillons associés

Les technologies de conception à mettre en œuvre pour limiter ces fuites ont déjà été développées dans le cadre des opérations de récupération assistée d'hydrocarbures (EOR et EGR) et d'injection de gaz acide. D'une façon générale, les équipements employés doivent présenter les particularités suivantes (Jarrel et al., 2002) :

- être en adéquation avec les pressions, volumes et températures maximales envisagées,
- être composés de matériaux compatibles avec l'injection de CO₂.

²⁴ Ce constat a également été réalisé en France par Galin (2000) qui estime que le bouchage des forages les plus récents est de meilleure qualité.

Dans le contexte corrosif induit par la dissolution du CO₂, seuls les aciers inoxydables sont alors utilisables. Outre l'eau présente dans les saumures profondes, il existe également de l'eau sous forme d'impureté associée au CO₂ injecté. Cotiche et al. (2007) ont ainsi montré qu'un CO₂ contenant plus de 100 ppm d'eau était susceptible de corroder l'acier au carbone généralement employé pour les tubages. L'utilisation d'un acier inoxydable avec 13% minimum de teneur en chrome est possible mais cela augmente le coût d'investissement d'un facteur 3,5 à 4.

En ce qui concerne les ciments, une étude bibliographique réalisée par Cotiche et al. (2007) montre que les matériaux conventionnels utilisés pour la cimentation des tubages des puits de production de pétrole ou de gaz reposent sur des bases de ciment Portland : or, ces ciments sont connus pour être thermodynamiquement instables et non durables dans des environnements riches en CO₂. En effet, le CO₂, notamment sous forme supercritique et en l'absence d'eau, pénètre dans les pores du béton et se dissout dans l'eau interstitielle qui s'y trouve. Il peut alors réagir avec le ciment et former des carbonates au détriment de l'hydroxyde de calcium (chaux) et/ou du silicate de calcium hydraté qui assurent la cohésion mécanique du ciment : c'est le phénomène de carbonatation qui commence à la surface du béton située en contact avec le CO₂ et se développe sur une certaine épaisseur dite profondeur de carbonatation.

Enfin, le silicate de calcium hydraté étant le minéral qui compose principalement le ciment des puits, sa transformation minéralogique en carbonates néoformés peut accélérer son processus de dégradation et conduire à son vieillissement prématuré (Jacquemet, 2006). On ne peut donc pas obtenir de résistance complète et durable du ciment Portland à la carbonatation du CO₂ du fait de la présence d'hydroxyde de calcium dans ce ciment.

D'autre part, des études réalisées en laboratoire ou sur des puits montrent que le processus de carbonatation peut être ralenti en diminuant la proportion de ciment Portland et en ajoutant en contrepartie des additifs qui permettent de réduire la perméabilité du ciment, augmentant ainsi sa densité (Bonijoly et al., 2003 ; Cotiche et al., 2007 ; Carpenter & Gardner, 2008 ; Fabbri et al., 2008). Barlet-Gouédard et al. (2008) montrent qu'une résistance complète pourrait être obtenue en utilisant un ciment fortement enrichi en alumine, ce qui lui confère alors une résistance aux environnements gazeux corrosifs et aux hautes températures. Par contre, les ciments comportant des additifs tels que la bentonite sont apparus comme plus particulièrement sensible à l'attaque par le CO₂ (Bacchu et Watson, 2009).

Barlet-Gouédard et al. (2006) ont ajusté un modèle expérimental d'avancement du front de dissolution à des résultats expérimentaux obtenus avec plusieurs fluides : l'expérience a porté sur du ciment Portland, testé en autoclave, dans de l'eau saturée en CO₂ et dans une atmosphère de CO₂ supercritique à une température de 90°C. La loi obtenue est de la forme $d = A t^{0,5}$ où d est la distance en millimètres, t le temps en heures et A un coefficient qui est plus élevé pour le CO₂ supercritique qu'en présence d'eau saturée en CO₂.

Cependant, une grande précaution doit être prise d'utiliser cette loi dans un contexte de stockage : en effet, elle tendrait à donner des temps très élevés pour dégrader une grande épaisseur de ciment ; or, comme déjà mis en évidence plus haut, on peut soupçonner que les migrations effectives de CO₂ auront davantage lieu par les interfaces (roche-ciment par exemple), menant à un « contournement » des éléments en ciment (bouchons, ou éléments constitutifs des puits). De plus, la mise en œuvre relativement délicate des ciments en milieu souterrain ne permet pas d'exclure l'existence de micro-annulaires, ainsi que d'hétérogénéités au sein même des ciments (fissures, mud-channels).

Après complétion et abandon du puits, les différentes possibilités de fuites sont schématisées dans la Figure 19 : on y distingue les fuites qui apparaissent dans le ciment, dans le cuvelage (casing), dans le bouchon, dans la roche ainsi qu'aux interfaces entre ces éléments.

Là encore, il se confirme que l'interface roche-ciment constitue un chemin d'écoulement privilégié du fait d'aspérités et de l'endommagement des parois du puits : celui-ci est induit, d'une part, par le creusement du puits et, d'autre part, par les sollicitations (variations de pression et de température) qui ont été appliquées au puits au cours de la phase d'injection (Roegiers, 2002 ; Heffer, 2002 ; Oldenburg, 2007).

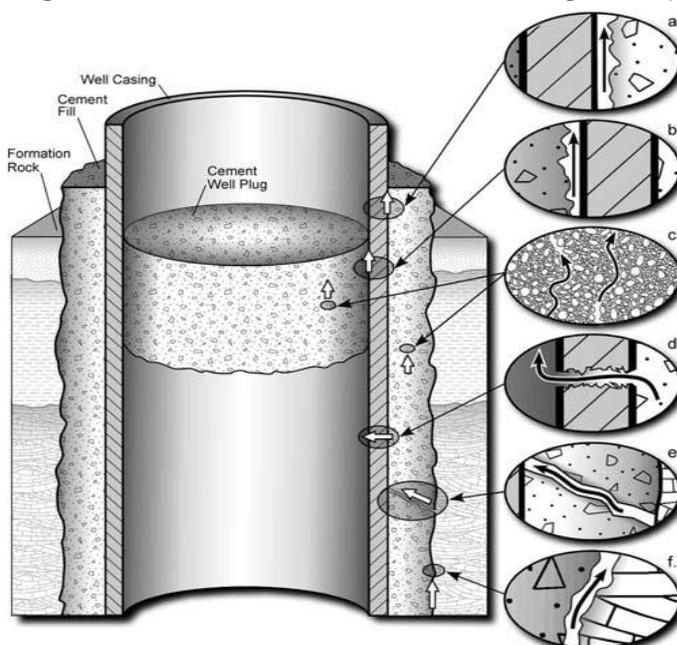


Figure 19. Présentation de voies de fuites dans un puits d'injection de CO₂ abandonné (Celia et al., 2004)

Légende : fuites entre le ciment et le cuvelage acier (a et b), à travers le ciment (c et e), à travers le cuvelage (d), entre le ciment et la roche (f).

3.5.2.2 Etudes particulières de la migration vers les aquifères supérieurs le long des puits.

En contexte pétrolier, dans l'Alberta, des travaux ont été conduits par Celia et al. (2009) en utilisant des modèles stochastiques²⁵ de fuites. Le potentiel de fuite des puits utilisés pour l'injection de CO₂ ou de gaz acides, ainsi que pour la récupération d'hydrocarbures, a été établi :

- une procédure de classement en considérant deux évaluations de la perméabilité effective moyenne de l'extrados²⁶ avec attribution d'une perméabilité effective moyenne variant entre 10⁻¹⁵ et 10⁻¹¹ m² ;
- l'utilisation d'une distribution lognormale des perméabilités comportant deux modes à pondération équivalente : 0,1 mDarcy (10⁻¹⁶ m²) pour le ciment intact et 1 Darcy (10⁻¹² m²) pour le ciment altéré.

Les perméabilités envisagées sont des perméabilités moyennes effectives qui comprennent l'ensemble des diverses altérations possibles dans la zone endommagée. Ces évaluations de la distribution des perméabilités ont été utilisées pour estimer les fuites sur un domaine de 50 km de coté comprenant plus de 1200 puits en considérant des formulations analytiques de l'établissement d'une interface CO₂/saumure, de l'évaluation de l'extension dans le temps de cette interface (donc du panache de CO₂) et de la remontée (dans l'extrados du forage) du CO₂ et de l'interface CO₂/saumure.

La réalisation d'un modèle maillé a permis à Birkholzer et al (2009), d'évaluer l'impact des fuites de CO₂ dans différents niveaux aquifères à proximité de l'emplacement projeté d'un groupe de puits (Figure 20). Il est noté un étalement du panache de CO₂ sur un rayon de plus de 1 km autour de chaque puits. Le développement de la saturation en CO₂ est guidé par la perméabilité des différents niveaux géologiques. La répartition selon les différents horizons géologiques est sensiblement différente, avec une contribution plus élevée des horizons superficiels.

²⁵ Modèles utilisant un tirage aléatoire selon la Méthode de Monte Carlo, au sein d'une distribution statistique

²⁶ Zone d'un puits ou d'un forage située à l'extérieur du tubage, au contact du terrain naturel.

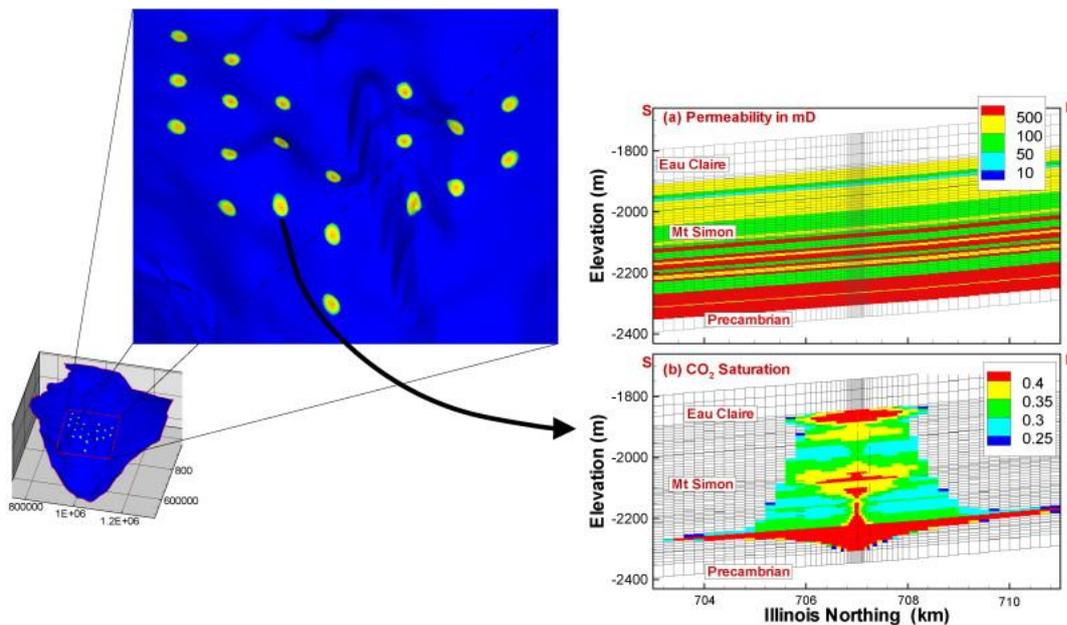


Figure 20 : Saturation en CO₂ des différentes couches géologiques au droit des emplacements projetés de puits d'injection (Birkholzer, 2009)

Les fuites localisées peuvent ainsi concerner tous les aquifères sus-jacents au réservoir de stockage, en particulier les aquifères présentant une perméabilité proche de la perméabilité équivalente utilisée pour modéliser la zone endommagée autour d'un puits (soit 1 Darcy). Un aquifère de ce type sera donc considéré comme une cible préférentielle pour la migration du CO₂ et des saumures à partir d'un puits mais également dans le cas d'une faille.

3.5.3 LES ALEAS MECANQUES, SOURCE POTENTIELLE DE SCENARIOS DE FUITE

Sismicité induite

D'après Deflandre et al. (2007), cités dans (PICOREF, 2007), la sismicité induite dans un site de stockage souterrain résulte d'un remaniement du champ de contraintes local pouvant avoir diverses origines :

- un soulagement des contraintes, consécutif à l'excavation de matières (exploitation minière, lessivage en cavité saline, production pétrolière, érosion naturelle) ;
- une augmentation des contraintes du fait de l'injection d'un fluide sous pression dans un réservoir (stimulation des puits jusqu'au développement d'une fracture hydraulique, stockage de gaz en aquifère ou d'hydrocarbures en cavité saline, stockage de déchets par injection dans un horizon « perdu », géothermie sèche et stockage géologique du CO₂).

Les phénomènes induits dans le réservoir lors de l'injection de CO₂ seront plus ou moins intenses et variables, en termes de magnitude et de distribution spatiale. En éliminant les cas extrêmes de la rupture intra-grains et de la sismologie (tectonique), on doit cependant tenir compte au minimum des problématiques suivantes :

- une modification significative de l'état de contraintes à l'échelle de toute une zone (réservoir pétrolier ou aquifère souterrain) peut engendrer des réajustements – si faibles soient-ils – sur l'ensemble de la structure géologique ;
- lorsque l'injection du fluide est localisée et que les propriétés pétrophysiques du milieu ne sont pas favorables à la pénétration du fluide, les pertes de charge qui en résultent génèrent des variations de pression importantes qui affectent directement le champ de contraintes local ; ceci peut aboutir à la réactivation de fractures existantes, voire de failles, ou bien encore au développement de nouvelles fractures.

Le premier cas a notamment été observé grâce à l'utilisation de capteurs sismiques de puits sur le site de stockage de gaz naturel de Céré-la-Ronde, lors de sa mise en gaz initiale (Deflandre et Huguet, 2002). Dans la synthèse rédigée dans PICOREF (2007), ces auteurs pensent que la distribution spatio-temporelle des événements, dont la magnitude est de l'ordre de -2 à 0 sur l'échelle de Gutenberg-Richter, suggère un réajustement au coup par coup, écartant par là-même toute idée du développement d'une fracture hydromécanique : dans un tel cas les microséismes sont en effet, dans un laps de temps court, localisés sur des zones bien délimitées dans l'espace et en communication avec la couche soumise à l'injection.

Ce phénomène est également observé à une échelle souvent bien plus importante après des dizaines d'années d'extraction dans le cadre de la production d'hydrocarbures. Les exemples sont assez nombreux et bien documentés, comme par exemple les champs de Gasli en Ouzbékistan, Gröningen aux Pays-Bas et Lacq en France.

Augmentation de pression dans le réservoir

Magnier et Michel (2007) ont montré que, dans le cas d'un aquifère salin profond, l'injection simulée de 190 t_{CO2}/jour conduit à une légère augmentation de la pression dans le champ proche-puits pendant la période d'injection. La pression passe ainsi de 15,9 MPa à près de 16,8 MPa dans les mailles situées en amont et en aval immédiat du puits injecteur. L'essentiel de cette surpression de 0,8 MPa se résorbe assez rapidement à l'échelle de la vie du site (environ une dizaine d'années) puis la décroissance devient ensuite nettement plus lente.

Dans le Dogger du bassin parisien, Azaroual et al. (2007b) notent, en simulant l'injection de 5 kgCO₂/s pendant 1 an (soit 158 kt_{CO2}/an), que l'augmentation de la porosité dans le champ proche-puits conduit à une légère relaxation de la pression de pore. Ils en déduisent cependant un faible impact de la mécanique sur la cinétique du transport et la propagation du CO₂ supercritique. Cependant, la simulation d'un débit d'injection plus élevé induit un fort gradient de pression qui dépend essentiellement des propriétés intrinsèques du milieu (perméabilités relatives, pression capillaire). Dans le modèle réalisé, après 1 an d'injection, ce gradient de pression diminue significativement à environ 500 m du puits injecteur et s'annule à environ 10 km de distance.

L'INERIS a également modélisé à l'aide du logiciel COMSOL (voir annexe G) les conséquences de l'injection au sein du réservoir, pour un débit d'injection de 1Mt/an pendant 10 ans, dans un aquifère simplifié à partir de données représentatives de l'aquifère du Dogger (le domaine modélisé est long de 10 km). Sur la Figure 21, chaque courbe représente l'évolution de la surpression en CO₂ en 4 points situés à 10, 100, 500 et 1000 mètres du lieu d'injection.

Sur cette figure, la surpression est supposée nulle avant l'arrivée du front de CO₂ supercritique. Le résultat présenté confirme une double évolution 1°) dans l'espace : surpression de l'ordre de 2 MPa au voisinage du puits, et de 1,3 MPa à 1000 m du puits (pour un débit d'injection de 1 Mt/an) - et 2°) dans le temps : le maximum est suivi d'un léger relâchement après le passage du front de CO₂, puis d'une forte décroissance lorsque l'injection cesse. L'ordre de grandeur de 1 MPa, qui est conforme aux valeurs de la littérature citées plus haut, sera par la suite considéré représentatif de la surpression sur la zone d'influence du stockage. Nous pouvons également identifier l'existence d'une surpression résiduelle longtems après l'injection, qui a sans doute lieu dans la réalité, cependant la valeur ici estimée (environ 0.2 MPa) dépend fortement des conditions aux limites fixées pour le modèle.

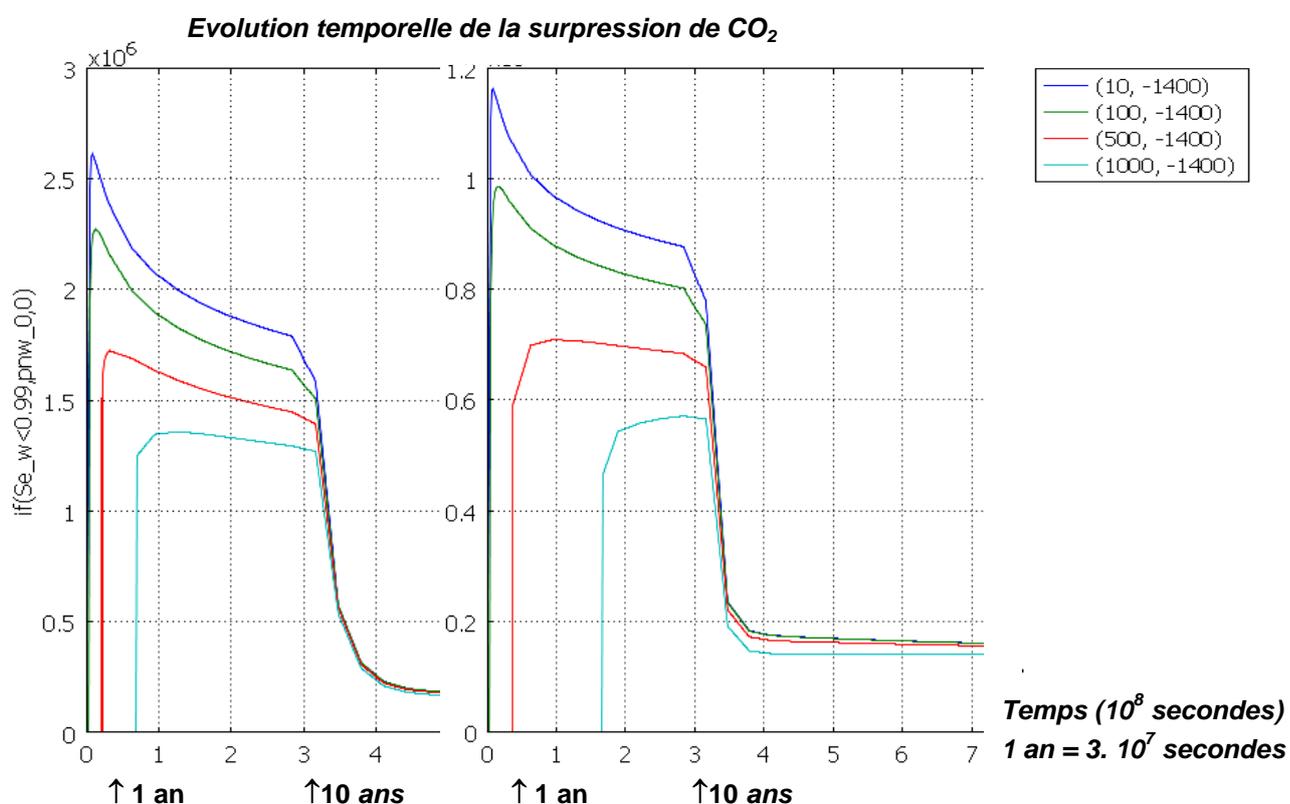


Figure 21: Variation avec le temps de la surpression en CO₂ au toit du réservoir, en 4 points situés à 10, 100, 500 et 1000 mètres du lieu d'injection :
A gauche : débit d'injection de 1Mt/an - A droite: débit d'injection de 0,35Mt/an
(La durée d'injection est de 10 ans, soit $3 \cdot 10^8$ secondes, la pression diminue ensuite)

Rupture au toit du réservoir

En ce qui concerne les gisements épuisés d'hydrocarbures, l'impact mécanique de l'injection de CO₂ a été étudié par Thoraval et Vidal-Gilbert (2006), dans le cadre du programme PICOREF en quantifiant :

- les changements du champ de contraintes déterminés par les variations de pression de pore ;
- la déformation associée, à la fois dans le réservoir et son recouvrement.

Ainsi, l'une des conséquences possibles de ces réajustements de contraintes concerne le risque d'apparition de ruptures plus ou moins localisées et/ou de rejeux²⁷ des failles potentiellement présentes sur le site (Gombert et al., 2009).

Dans le but d'évaluer l'impact d'une augmentation significative de la pression d'injection de CO₂ sur le comportement mécanique du réservoir, une injection sous forte pression (35 MPa) a également été simulée mais dans des conditions excessivement pessimistes : très forte pression d'injection et très faible résistance de la roche hôte. Le modèle montre l'apparition de zones de rupture en traction qui restent toutefois très localisées²⁸ autour du puits d'injection et une augmentation significative de la déformation de la structure avec des déplacements induits 10 à 20 fois plus importants que précédemment (25 mm verticalement et 20 mm horizontalement au toit du recouvrement après 1 mois d'injection).

Dans cette dernière simulation, les contraintes effectives (au sens de Terzaghi) ont été calculées comme la différence entre les contraintes totales et la pression (contraintes en compression comptées positivement).

A l'état initial, en période de production d'hydrocarbures, la pression de pore diminue (PICOREF, 2007). Après injection du CO₂ la pression de pore augmente en se rapprochant de sa valeur initiale. Cependant, le risque de rupture au toit du réservoir semble exclu dans les conditions d'injection supposées (Gombert et al., 2009).

Cisaillement des discontinuités existantes

En ce qui concerne les discontinuités, le risque de rupture a été étudié *a posteriori* sur des joints de stratification quasi horizontaux et sur des failles subverticales, sur la base des contraintes précédemment calculées dans la matrice et d'un critère de rupture pour les discontinuités. Il apparaît que le risque de cisaillement des failles est plus important que celui des joints de stratification mais que le cisaillement peut être exclu - dans les deux cas - pour les conditions d'injection modélisées (Poirot et al., 2009).

²⁷ Le rejeu est le mouvement d'une faille qui a déjà « joué » initialement (voir note 29, page 110).

²⁸ Cependant, il n'est pas exclu que la zone en rupture s'étende au-delà pour des durées d'injection supérieures

Mouvements de la surface du sol

Sur le site d'In Salah, en Algérie, des mouvements de la surface du sol ont été mis en évidence par surveillance satellitaire puis confirmés par modélisation (Gemmer et al., 2009 ; Ringrose et al., 2000). Epais de 20 à 25 m, le réservoir de stockage s'étend sur 20 x 8 km et se trouve à 1880 m de profondeur. Il est équipé de 5 puits de production de gaz naturel et de 3 puits d'injection de CO₂ au débit de 0,8 -1,2 Mt/an : la masse totale injectée depuis 2004 est de 3 Mt. L'augmentation de pression est de 10 MPa au point d'injection.

En réponse à cette injection, il a été observé une déformation de la surface du sol de 5 mm/an, atteignant un cumul de 10 à 20 mm, sur une zone de 4x5 km excentrée par rapport aux puits d'injection (Figure 22).

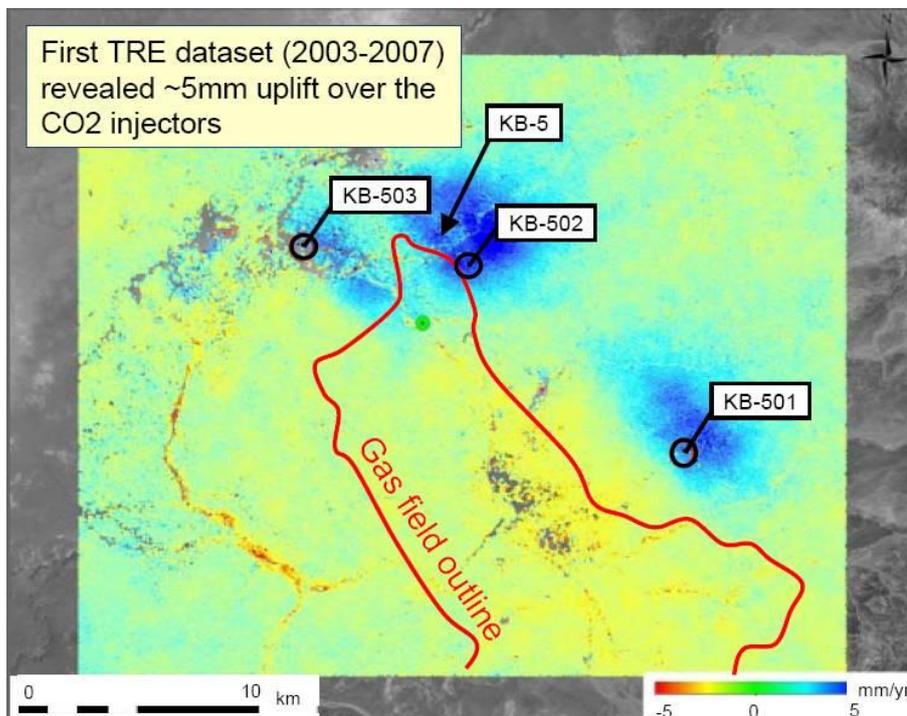


Figure 22. Surveillance de l'altimétrie par satellite à In Salah (Ringrose et al., 2009)

La modélisation effectuée est en accord avec les observations satellitaires. Elle montre en outre que le soulèvement de la surface du sol est fortement dépendant de la déformation du recouvrement, exprimée dans le modèle par la valeur choisie du module d'Young

Sollicitation de failles

Les fractures naturelles, tout comme celles qui sont induites artificiellement par phénomène de fracturation hydraulique, sont les facteurs les plus importants dans l'analyse des risques des sites de stockage géologique de CO₂ (Iding & Ringrose, 2008). Ces fractures peuvent apparaître dans pratiquement tous les contextes géologiques et leur rôle dans la migration et/ou le piégeage des hydrocarbures est majeur.

La complexité de la prise en compte des fractures provient du fait qu'elles peuvent avoir plusieurs origines donc plusieurs morphologies, voire une histoire polyphasée²⁹ : failles normales ou inverses, ouvertes ou fermées, à rejeu ancien ou récent, etc.

Cette complexité, jointe à leur difficile localisation par géophysique, empêche leur représentation correcte dans la plupart des modèles de réservoir sur lesquels est basée la justification ou la validation des sites de stockage géologique de CO₂.

Contrairement à la roche encaissante, une fracture à une forte perméabilité et un faible emmagasinement, ce qui – si elle est ouverte – autorise une migration rapide des fluides qui la parcourent.

A In Salah, les failles qui affectent les grès du Carbonifère, profonds de 1880 m, sont difficiles à détecter en sismique (Iding & Ringrose, 2008). D'après l'analyse des carottes profondes (Figure 23), certaines fractures subverticales sont ouvertes et conductrices, d'autres sont fermées et étanches.

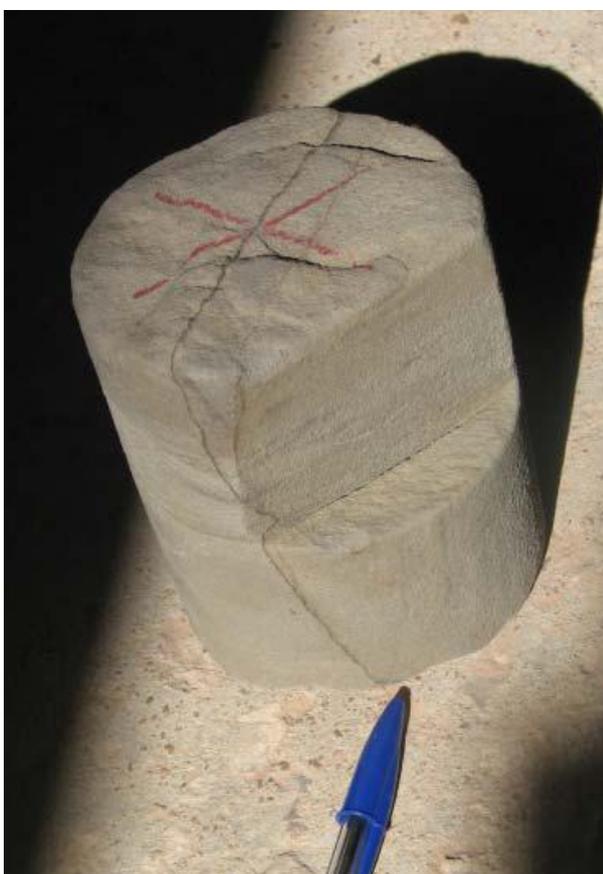


Figure 23. Fracture partiellement cimentée dans une carotte profonde du puits KB-2 à In Salah (Iding & Ringrose, 2008)

²⁹ A titre d'exemple, on peut citer le cas des failles subméridiennes de la bordure orientale du Massif Central (Cévennes, Ardèche) qui ont joué en extension (décrochement) lors de l'orogénèse pyrénéenne puis rejoué en compression (faille inverse) lors de l'orogénèse alpine (Guérin, 1973).

Leurs ouvertures, estimées d'après les données de diagrapie (FMI³⁰), sont dans la gamme de 10^{-4} à 10^{-3} m à proximité des puits³¹. Au puits d'injection KB-502, les pertes totales de boue pendant la foration ont clairement été corrélées à des fractures de 1 mm d'ouverture alors que les pertes partielles correspondent à des fractures de 0,5 mm d'ouverture.

Afin de modéliser le comportement des fractures, un gaz traceur a été injecté avec le CO₂ au puits KB-502 et sa réapparition a été suivie au puits KB-5. Une modélisation de la courbe de restitution a permis d'estimer la perméabilité du couloir faillé entre 1 et 4 Darcy (soit de l'ordre de 10^{-12} m²).

³⁰ Formation Micro-resistivity Imager : diagrapie fournissant une image des terrains situés à l'extrados d'un tubage.

³¹ Mais il se peut que ces valeurs soient surestimées du fait de l'endommagement engendré par le creusement du puits.

4. CARACTERISATION DES FLUIDES ET DES POSSIBLES EVOLUTIONS GEOCHIMIQUES

Les éléments présentés dans cette section sont repris de l'étude EUREKA, réalisée début 2010 par l'INERIS avec un financement de l'Ademe (Ademe, 2010).

Les principaux réservoirs géologiques visés par l'injection de CO₂ seront les aquifères salins profonds qui renferment des nappes de saumure. Le présent chapitre traite des processus et réactions possibles dans ces saumures à partir de l'exemple de certains analogues naturels et d'expérimentations in situ. Il détaillera en particulier les processus de nature géochimique, et précisera notamment leurs impacts possibles concernant la remobilisation des éléments trace présents dans la roche.

Nous aborderons également les processus microbiologiques, bien que ces derniers soient encore mal connus. Ils sont pourtant susceptibles d'avoir un rôle important, soit en renforçant certaines réactions obtenues par ailleurs par voie géochimique, soit en causant d'autres effets tels le colmatage de la roche. Ils peuvent être induits par la stimulation de la microflore profonde ou par l'injection d'une microflore superficielle avec le CO₂.

4.1 SAUMURES PROFONDES

4.1.1 NATURE ET ORIGINE

Les saumures profondes sont des fluides aqueux ayant une salinité élevée comprise entre 5 et 300 g/l. Le sodium et le chlorure sont souvent les ions les plus abondants. Ces saumures se trouvent principalement dans les grands bassins sédimentaires à des profondeurs de l'ordre de 1000 à 4000 m.

Sur la base d'un gradient géothermique moyen de 30°C/km, les températures à ces profondeurs varient de 40 à 110°C : sur la base d'un gradient moyen de pression hydrostatique de 10 MPa/km, les pressions peuvent y atteindre 10 à 20 MPa (soit 100 à 200 bar).

Ces fluides peuvent avoir des concentrations en matière organique pouvant atteindre 0,1 mg/l ainsi que des concentrations élevées en certains métaux comme l'aluminium, le fer et le manganèse. On peut également noter des concentrations élevées en métaux lourds tels que le plomb, le zinc et le cuivre. Dans ces saumures profondes, les métaux lourds peuvent être présents sous la forme d'ions simples mais également d'ions complexes formés avec la matière organique dissoute qui agit comme un donneur de protons.

Les roches-réservoirs naturelles peuvent aussi renfermer des quantités variables d'H₂S pouvant atteindre jusqu'à 10% en volume de gaz.

On notera que le pH est très difficile à mesurer à ces profondeurs car il peut y avoir dégazage de CO₂ et perturbations des équilibres avec des minéraux lors des échantillonnages. De ce fait, le pH des saumures profondes est souvent obtenu par modélisation.

4.1.2 ANALYSES DE SAUMURES PROFONDES

Quelques résultats d'analyses de saumures profondes sont disponibles concernant des aquifères salins profonds. Ainsi, dans le Bassin parisien, dans le gisement d'huile déplété de Saint-Martin-de-Bossenay, envisagé pour un stockage géologique de CO₂, l'eau située sous le contact huile/eau à 1310 m de profondeur a une salinité inférieure à 5 g/l (PICOREF, 2005). Dans le reste du secteur d'étude intéressé par le projet PICOREF (cf. Figure 37), il a été noté que la salinité était croissante du sud-est (2 g/l) vers le nord-ouest (20 g/l).

En Pologne, dans le cadre des projets d'injection³² RECOPOL et MOVECBM situés dans le bassin houiller de Silésie, au sud du pays, on dispose d'une analyse moyenne de la composition de l'eau de formation (Giraud, 2007). Cette analyse met en évidence une forte salinité (152 g/l), une légère acidité (pH de 6,32) et des concentrations relativement élevées en fer, manganèse, nickel et chrome³³ (Tableau 5).

Tableau 5. Composition de l'eau de formation du projet MOVECBM en Pologne (Giraud, 2007)

Constituants	Concentration moyenne (mg/l)
Calcium	6 841
Magnésium	2 478
Sodium	40 831
Potassium	507
Barium	1703
Fer	39
Manganèse	1.4
(Total cations)	52,986
Chlorures	85 065
(Total anions)	85 140
Nickel	0.05
Chrome	0.05
TDS (Total Dissolved Solids)	141 769
pH	6.32

4.2 FLUIDES THERMOMINÉRAUX ANALOGUES

Les saumures profondes étant assez peu étudiées et difficiles d'accès, nous présentons ci-après les processus hydrogéochimiques qui se produisent au sein des fluides thermominéraux considérés comme leurs analogues naturels. L'accent sera notamment mis sur les processus conduisant à la mise en solution de métaux.

³² Il s'agit de sites expérimentaux de stockage de CO₂ dans des veines de charbon.

³³ Il est cependant mentionné que de telles teneurs ne peuvent s'expliquer naturellement et qu'il est probable qu'elles résultent de la corrosion des tubages métalliques.

Les fluides thermominéraux sont des fluides aqueux circulant en profondeur, avec des cinétiques généralement lentes (de l'ordre du millier d'années), exploités naturellement par le biais de sources d'eaux minérales ou thermales ou artificiellement par la réalisation de forages profonds. Suivant la température et la minéralisation de l'eau, on les qualifie de fluides hydrothermaux (chauds et peu minéralisés) ou thermominéraux (chauds et très minéralisés) : nous emploierons ici cette dernière appellation dans un sens général.

4.2.1 FLUIDES THERMOMINÉRAUX PAUVRES EN CO₂

Contrairement aux saumures profondes, la minéralisation de ces fluides est souvent de type bicarbonaté sodique. Leur salinité parfois élevée peut résulter de la condensation des gaz acides (CO₂ et H₂S) dans des eaux souterraines puis de la dissolution des roches-réservoirs ou des roches encaissantes. Les eaux thermominérales ont généralement une acidité faible à modérée (pH compris entre 4 et 7) du fait de la présence majeure des composants du système calco-carbonaté ainsi que de leur rapport chlorures/sulfates variable. Du fait de leur émergence à l'air libre, elles constituent un lieu privilégié d'évaluation de la réactivité chimique en conditions de stockage profond.

Le Tableau 6 recense un certain nombre de résultats d'analyses de ce type de fluides (d'après Zuddas, 2009).

Tableau 6. Valeurs initiales de concentration de saumures profondes ou d'analogues naturels pauvres en CO₂ (Zuddas, 2009) - valeurs en mg/l (sauf mention contraire)

Catégorie	Élément	Valeur initiale	Localisation (géographie, géologie)	Référence bibliographique
Physico-chimie	pH	4 à 7	Eaux souterraines profondes	Zuddas, 2009
		5,75	Eaux souterraines avec injection de CO ₂	Zuddas, 2009
		7,95	Eaux de formation (hdc), USA	Wang and Jaffe, 2004
5,08 à 7,70			Kharaka et Hanor 2007	
Physico-chimie	Température (°C)	30 à 90	Eaux thermominérales	Zuddas, 2009
		20 à 150	Eaux thermominérales	Zuddas, 2009
		30 à 80	Eaux thermominérales	Zuddas, 2009
		60	FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009
16 à 150		Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007	
55 à 85	Dogger du bassin parisien	Site internet DRIRE IDF		
Physico-chimie	Pression (bar)	150	FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009
		431 à 800	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
Éléments majeurs	Ca	30,7 à 10250	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	Mg	3,3 à 3350	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	Na	2680 à 78000	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	K	3 à 6500	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	HCO ₃	3 à 2930	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	Cl	3460 à 178000	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
Éléments mineurs	SO ₄	0,4 à 220	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
		Fe	5-10 mM	Central Mississippi Salt Dome B., USA
Éléments mineurs	Fe	<0,1 à 465	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
		# 50	FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009

	Mn	5-10 mM 0,05 mM	Central Mississippi Salt Dome B., USA FRIO, Texas, USA	Carpenter 1974, Kharaka 1987 Kharaka et al. 2009
	Li	1,2 à 16 0,32 à 74	Eaux de formation (hdc), USA Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007 Kharaka et Hanor 2007
	Rb	0,08 à 3,4	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	Cs	0,03 à 11,8	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	Sr	1,67 à 920	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	Ba	1,4 à 316	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	F	0,30 à 13,1	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	Br	2,02 à 419	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	I	3,1 à 80	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	B	16 à 600	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	SiO ₂	11 à 162	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	S ⁻	Teneur imp.	Dogger du bassin parisien	Site internet DRIRE IDF
ETM	Zinc	5-10 mM ++ diz. de µM	Central Mississippi Salt Dome B., USA Saumures profondes	Carpenter 1974, Kharaka 1987 Giordano 2000
	Plomb	0,5 mM ++ diz. de µM # 10 ⁻¹⁰ M # 5 10 ⁻¹¹ M	Central Mississippi Salt Dome B., USA Saumures profondes Modélisation du système galène- quartz Modélisation du système galène- calcite	Carpenter 1974, Kharaka 1987 Giordano 2000 Wang et Jaffe 2004 Wang et Jaffe 2004
	Cuivre	++ diz. de µM	Saumures profondes	Giordano 2000
	Mercure	Qq. nM à µM	Saumures profondes	Giordano 2000
	Or	Qq. nM à µM	Saumures profondes	Giordano 2000
	Argent	Qq. nM à µM	Saumures profondes	Giordano 2000
	Radioélt.	Uranium	Qq. pM à nM	Eaux et saumures profondes
Terres rares	La, Y	+ de solubilité	Eaux minérales riches en CO ₂	Zuddas, 2009
	Terres Rares	< 1 nM	Eaux et saumures profondes	Zuddas, 2009
Salinité	Salinité)	5 à 300 g/l 75 g/l 93 g/l 15 à 30 g/l 7,5 à 320 g/l	Eaux et saumures profondes Montmiral, F FRIO, Texas, USA Dogger du bassin parisien Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007 Czernichowski-L. 2002, 2006 Kharaka et al. 2009 Site internet DRIRE IDF Kharaka et Hanor 2007
Isotopes	δ ¹³ C	-5‰	FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009
Gaz	H ₂ S	0,02 0,04 à 1,4	Réservoirs naturels Eaux de formation (hdc), USA	Hutcheon et al. 1993 Kharaka et Hanor 2007
	CH ₄	40-45 mM 93.7%	FRIO, Texas, USA FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009 Kharaka et al. 2009
	CO ₂	0,31%	FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009
	NH ₃	4,2 à 100	Eaux de formation (hdc), USA	Kharaka et Hanor 2007
	C ₂ H ₆ ⁺ (%mole)	1.95	FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009
	N ₂ (%mole)	3,870	FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009
	Ar (%mole)	0,041	FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009
	H ₂ (%mole)	0,040	FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009

	He (%mole)	0,008	FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009
MO Anions monocarbo- xyliques	acide acétique	≤ 14000 ppm	Bassins pétrolières	Chenevoy et Piboule 2007
	COD	1-5	FRIO, Texas, USA	Kharaka et al. 2009
	BTEX	< 1 jusqu'à 60	FRIO, Texas, USA Eaux des champs d'huiles	Kharaka et al. 2009 Kharaka et Hanor, 2007
	Phénols	environ 20	Eaux des champs d'huiles	Kharaka et Hanor, 2007
	HAP	jusqu'à 10	Eaux des champs d'huiles	Kharaka et Hanor, 2007
	Formate	Teneurs fortes 10 à 174	Eaux riches en COD Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et al. 2009 Kharaka et Hanor 2007
	Acétate	Teneurs fortes 5000 à 10000	Eaux riches en COD Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et al. 2009 Kharaka et Hanor 2007
	Toluène	Teneurs fortes	Eaux riches en COD	Kharaka et al. 2009
	Propionate	2000 à 4400	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Butyrate	500 à 682	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Valérate	200 à 371	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Caprolate	100 à 107	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Enanthate	99 à 100	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Caprylate	42 à 100	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
Anions dicarboxy- liques	Oxalate	10 à 494	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Malonate	100 à 2540	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Succinate	63 à 100	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Glutarate	95 à 100	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Adipate	0.5 à 10	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Pimelate	0.6 à 10	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Subérate	5.0 à 10	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007
	Maléique	26 à 50	Eaux des champs d'huiles USA	Kharaka et Hanor 2007

Légende :

valeurs en mg/l (sauf mention contraire)

M = mol/l

hdc = hydrocarbures

IDF = Ile-de-France (l'adresse complète de l'origine des données est <http://www.ile-de-france.drire.gouv.fr/ssol/geothermie/gthidf.html>)

4.2.2 FLUIDES THERMOMINÉRAUX RICHES EN CO₂

Les fluides thermominéraux sont souvent enrichis en CO₂. Dans ce cas, et lorsqu'elle atteint une température comprise entre 30 et 90°C, l'eau peut dissoudre beaucoup d'éléments tels que l'aluminium, le fer, les éléments de transition et les Terres rares (Zuddas, 2009). Ces fluides jouent donc un rôle très important dans le transport de ces éléments comme cela a été démontré par plusieurs études réalisées il y a une vingtaine d'années en France par les laboratoires de recherches universitaires, le BRGM et le CEA (Criaud et Fouillac, 1986a-b ; Michard et al., 1987 ; Beaucaire et al., 1987 ; Sanjuan et al., 1988).

Le Tableau 7 recense un certain nombre de résultats d'analyses de ce type de fluides (d'après Zuddas, 2009).

Ces fluides ont une teneur élevée en aluminium et en fer pouvant atteindre 100 $\mu\text{mol/kg}$. De telles valeurs sont supérieures à la limite définie par la solubilité des phases minérales : elles peuvent toutefois diminuer lorsque la température augmente (Sanjuan et al., 1988). Cela a été expliqué par la présence de complexes stables avec le fluor qui produit notamment une diminution de la solubilité de l'hydroxyde de fer et d'aluminium.

Les teneurs en aluminium et en fer des eaux très riches en CO_2 du Massif Central varient en fonction de la température. Dans le cas de l'aluminium, le type d'espèce présente dans le fluide dépend principalement des variations des conditions acido-basiques du système.

Pour la spéciation du fer, il faut faire intervenir à la fois les processus redox et acido-basique (Michard, 2002). La chimie du fer dans les fluides riches en CO_2 est souvent liée aux conditions d'oxydoréduction du fer(II) dissous et à la présence des complexes de type FeHCO_3^+ qui jouent un rôle essentiel dans le transport du fer en solution. Ces processus expliquent les teneurs habituellement élevées signalées dans ces environnements profonds.

Les fluides thermominéraux voient cependant leurs teneurs en fer limitées par la solubilité de la sidérite (FeCO_3) et sont également en équilibre avec des minéraux ferriques très peu solubles tels que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorphe ou minéralisé (lépidocrocite ou goethite). L'équilibre simultané avec la sidérite d'une part et l'hydroxyde ou l'oxyhydroxyde ferrique d'autre part confère à ces minéraux un pouvoir tampon d'oxydoréduction. L'association carbonate de fer(II) – hydroxyde de fer(III) impose le potentiel redox du milieu en déterminant la réponse du système aux éventuelles perturbations du redox, par l'oxygène dissous par exemple.

Les teneurs en fer des eaux thermominérales riches en CO_2 sont beaucoup plus élevées dans les eaux froides (25-40°C) que dans les eaux plus chaudes (50-70°C). Ceci a été expliqué par l'accélération des processus de dissolution des hydroxydes de fer et d'aluminium et par une rééquilibration des eaux avec la kaolinite. La dissolution de ces espèces solides (souvent de taille micrométrique et/ou nanométrique) produit une augmentation de la concentration en éléments de transition et en terres rares. Sanjuan et al. (1988) ont montré que les teneurs en Terres rares lourdes augmentent de plus de trois ordres de grandeurs dans ces milieux riches en CO_2 . Ces phénomènes ont été expliqués par des processus de stabilisation-déstabilisation des tampons minéraux faisant intervenir la calcite, la sidérite (FeCO_3) et les hydroxydes ferriques.

Ce type de système est caractérisé par un état global qui n'est pas en équilibre thermodynamique vis-à-vis des processus d'oxydoréduction car le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ n'obéit pas aux conditions d'équilibre dans la majorité des cas observés (Criaud et Fouillac, 1986; Négrel et Toulhoat, 1995; Bénézet et al. 2007). Ce couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ peut influencer d'autres couples redox tels que $\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{V}}$, CO_2/CH_4 et $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ (Michard, 2002).

Les nombreuses études sur la chimie des fluides thermominéraux réalisées dans la dernière vingtaine d'années ont permis de faire le point sur l'établissement des conditions d'équilibre fluide-roche dans les conditions naturelles. A la suite de l'amélioration de la qualité de certaines données thermodynamiques, ces études ont permis d'estimer les concentrations des différentes espèces ioniques d'un élément chimique dans les conditions naturelles. Ceci a conduit à la définition des notions d'éléments mobiles et d'éléments à solubilité limitée, les premiers étant des éléments dont l'activité en solution dépend de la solubilité des phases minérales et les seconds, des éléments ayant une activité en solution indépendante de la solubilité des phases minérales et/ou gazeuses.

Tableau 7. Concentrations de saumures profondes riches en CO₂ (Zuddas, 2009)

Catégorie	Élément	Facteur de variation	Valeur initiale dans la saumure ou dans des analogues naturels pauvres en CO ₂	Valeur dans la saumure après injection de CO ₂ ou dans des analogues naturels riches en CO ₂
Physicochimie	pH	- 2,20 - 2,54	5,75 7,95	3,55 5,41
Eléments mineurs	Fe	x 22	# 50 mg/l	# 1100 mg/l
	Mn	x 8	2,75 mg/l	22 mg/l
ETM	Plomb	x 1000 x 1000	# 0,02 µg/l # 0,01 µg/l	# 20 µg/l # 10 µg/l
	Molybdène	?		augmentation de teneur
	Arsenic	?		forte augmentation
	Aluminium	x 100 à 1000		Teneurs + 2 à 3 ordres de grandeur
Radioéléments	Uranium	x 100 à 1000	# 0,001 à 1 µg/l	# 0,0001 à 1 mg/l
Terres rares	Eléments de transition	x 100 à 1000		Teneurs + 2 à 3 ordres de grandeur
	Terres Rares lourdes	x 1000		Teneurs + 3 ordres de grandeurs
	Terres Rares	x 100 à 1000	< 0,1 µg/l	10-20 à 100- 200 µg/l
Isotopes	δ ¹³ C	-28‰	-5‰	-33‰
Gaz	CH ₄	/ 32	93.7%	2.94%
	CO ₂	x 312	0,31%	96.8%
	C ₂ H ₆ ⁺	-	1.95% mole	0,0 %mole
	N ₂	/ 10	3,870% mole	0,037% mole
	Ar	-	0,041% mole	0% mole
	H ₂	x 5	0,040% mole	0,19% mole
	He	-	0,008% mole	0% mole
Matière organique	COD	x 500	1 à 2 mg/l	# 700 mg/l
	BTEX	?	< 1 mg/l	< 1 mg/l

Les travaux de Giggenbach (1981) et Michard (1987) ont posé les bases de la modélisation prédictive de la composition des fluides riches en CO₂. Ils ont permis de déterminer la composition des fluides en considérant le nombre d'espèces minérales et/ou gazeuses, en équilibre avec la solution, comme égal au nombre d'éléments à solubilité limitée dans le réservoir et à la charge totale apportée par les éléments mobiles. Tout élément à solubilité limitée est régi par un équilibre acido-basique ou redox faisant intervenir le plus souvent une association minérale constituant le tampon naturel de l'élément pris en considération (Michard, 1985).

L'étude des grands systèmes thermominéraux exploités montre que la composition chimique des fluides profonds (pour une gamme de température de 30 à 80°C) peut être décrite par ces modèles d'équilibre pour la majorité des éléments majeurs des eaux et pour quelques éléments mineurs.

Certaines exceptions existent toutefois. En particulier, on peut distinguer les systèmes où la pression partielle de CO₂ est fixée par un assemblage minéralogique et ceux qui reçoivent un apport de CO₂ et où ce gaz doit être considéré comme un élément mobile. Dans ces milieux, les concentrations en d'autres éléments comme les sulfates ou le méthane peuvent également être fortement variables.

Si le système hydroxyde ferrique - carbonate ferreux peut contrôler le potentiel redox, dans certains cas les conditions d'équilibre entre les couples redox majoritaires sont difficilement atteintes dans ces milieux. Comme mentionné plus haut, cet état de non équilibre a des répercussions sur le comportement d'autres éléments mineurs présents dans les eaux comme l'uranium.

Dans le cas de l'uranium, les teneurs observées dans les eaux souterraines profondes sont généralement comprises entre quelques pmol/kg et quelques nmol/kg. Elles résultent des réactions de dissolution et de précipitation contrôlées par les conditions acido-basiques et redox du système. L'uranium présente des propriétés géochimiques différentes dans ses deux principaux états d'oxydation : l'uranium (IV) et l'uranium (VI). L'uranium (VI) est assez soluble dans les eaux et sa concentration est généralement contrôlée par la solubilité de CaUO₄. Toutefois la mobilité de l'uranium (VI) augmente de quelques ordres de grandeur en présence d'espèces complexantes du système calco-carbonaté.

Dans les eaux riches en CO₂, les espèces contenant de l'uranium sont UO₂(CO₃)₂²⁻ et UO₂(CO₃)₃⁴⁻. L'uranium (IV) est quand à lui moins soluble et il peut facilement précipiter sous forme de phase minérale telle que UO₂ et USiO₄. De manière générale les fluides à faible teneur en uranium sont associés aux conditions réduites de l'aquifère, ce qui est souvent le cas dans les réservoirs profonds.

Cependant, on observe également une augmentation des teneurs en uranium dans des réservoirs plus superficiels à l'occasion de mélanges d'eaux et/ou de réactions de dégazage du CO₂ (Michard et al., 1987 ; Vuilleminot et Toulhoat, 1992). Dans ces types d'eaux, il a été observé que la concentration en carbonates augmente en fonction de la concentration en sodium, et que ce dernier élément est lui-même corrélé de manière positive à l'uranium. Par contre, en conditions plus réduites, l'augmentation du sodium correspond à une diminution de la concentration en uranium (Michard et al., 1987). Dans ce type de fluide, les relations entre les teneurs en uranium, sodium et bicarbonate ne sont donc pas facilement prévisibles.

Dans les conditions de température constante, comme cela est le cas des sources riches en CO₂ de Vals-les-bains, en Ardèche, lorsque les conditions oxydantes apparaissent et les mélanges d'eau à salinité différente se réalisent, les concentrations en uranium augmentent (Michard et al., 1987). Ce contexte est propice à la formation des hydroxydes de fer. Lorsque la formation des hydroxydes de fer a lieu, des processus de « scavenging » se réalisent et contrôlent les teneurs en uranium dans les eaux (Negrel et Toulhoat, 1995).

Dans le cas des Terres rares (notamment lanthane), on retrouve une augmentation des teneurs de quelques ordres de grandeur dans les eaux riches en CO₂ à cause de la formation de complexes stables carbonatés. Par contre, les concentrations en Terres rares dans les eaux profondes sont généralement faibles (<1 nmol/kg). La comparaison du comportement des Terres rares entre plusieurs eaux de salinité différente indique que le fractionnement serait également dépendant de la concentration en sodium à la teneur limite de l'ordre de 40 mmol/kg (Michard et al., 1987). L'enrichissement des Terres rares lourdes dans les fluides riches en CO₂ a ainsi été expliqué par la formation de paires d'ions avec les ions bicarbonates très abondants dans ce contexte.

Il serait intéressant d'étudier plus en détail la composition des systèmes caractérisés par des fluides riches en CO₂ ayant une pression partielle de CO₂ (pCO₂) variable à l'émergence. Le but serait d'évaluer les conditions cinétiques en milieu naturel nécessaires pour équilibrer et/ou déséquilibrer les tampons minéraux en fonction des différentes pCO₂.

4.3 PROCESSUS HYDROGEOCHIMIQUES

Les processus hydrogéochimiques susceptibles de se produire au sein d'un réservoir de stockage de CO₂ concernent le CO₂, les impuretés « primaires » qui l'accompagneront ainsi que les impuretés « secondaires » qui pourraient résulter de la remobilisation d'éléments minéraux (métaux lourds, actinides) ou organiques.

4.3.1 REMOBILISATION D'ÉLÉMENTS TRACE

4.3.1.1 PRESENTATION DU PROBLEME

Les processus hydrogéochimiques susceptibles de remobiliser des éléments-traces au sein d'un réservoir de stockage de CO₂ sont très peu étudiés à l'heure actuelle. Ils ont été appréhendés par Zuddas (2009) par le biais de deux approches complémentaires : modélisations et expérimentations in situ.

Les observations directes des conséquences de l'injection de CO₂ sur l'environnement sont limitées mais il existe quelques résultats obtenus par modélisation. Nous reportons ici quelques uns d'entre eux concernant l'effet de la présence de CO₂ dans des aquifères d'eau douce sur la solubilisation des ETM.

La plupart des travaux publiés dans ce contexte (Knauss et al., 2005 ; Brosse et al., 2005 ; Gaucher et al., 2007 ; Gaus et al., 2008) se sont focalisés sur l'impact de ces perturbations hydrogéochimiques sur la santé publique. L'injection et le stockage du CO₂ produisent cependant aussi un impact sur la roche réservoir et sur la géochimie des fluides profonds avec des répercussions potentielles sur les écosystèmes superficiels en cas de migration verticale du CO₂ hors de son réservoir de stockage. L'évaluation complète des risques potentiels de l'introduction de CO₂ dans les eaux douces superficielles nécessite également de prendre en compte les caractéristiques hydrogéochimiques qui peuvent naturellement atténuer d'éventuels effets néfastes : ainsi, par exemple, le pouvoir tampon élevé d'une eau carbonatée limite les variations d'acidité dues à la présence de CO₂.

Il est également nécessaire d'évaluer le type de processus responsable du changement des conditions hydrogéochimiques et les échelles de temps sur lesquelles ces phénomènes pourraient se produire.

4.3.1.2 ANALYSE DES RESULTATS DE MODELISATION

a) Les modélisations hydrogéochimiques

La modélisation du transport des métaux en solution est difficile à établir de manière quantitative dans des fluides fortement minéralisés où la force ionique est très élevée : les variations des coefficients d'activités des ions simples et complexes ne sont pas estimables de manière sûre par les modèles d'interaction ionique classiquement employés, notamment en condition supercritique. Ce type de recherches a été développé pour comprendre l'évolution des saumures dans les environnements proches des champs de pétrole et elles ne seront pas explicitées dans ce contexte (voir Kevevan et al., 2005 ; Zhang et al., 2005).

La plupart des simulations ont été réalisées en considérant des aquifères bi-dimensionnels saturés et homogènes. La source d'éléments métalliques en trace est fonction des mécanismes de dissolution des minéraux, de la concentration en carbone total dissous et du pH de la phase aqueuse. Ces modélisations considèrent en général la constance des conditions redox dans le milieu lors de l'entrée du CO₂ dans l'aquifère : ceci revient à admettre que la dissolution des minéraux n'est contrôlée que par la diminution du pH. Cette hypothèse est discutable car la dissolution oxydative peut être beaucoup plus importante que celle acido-basique pour certains minéraux. Ce choix dépend probablement du fait que les expressions cinétiques contrôlant la dissolution et la précipitation des minéraux sont bien établies pour les processus acido-basiques mais assez méconnues pour les processus redox : il convient donc de garder en mémoire la limite de validité de ces résultats.

La structure générale de ces simulations est constituée de deux compartiments :

- le premier fait appel à un modèle de transport dynamique faisant classiquement intervenir les processus adventifs et dispersifs,
- le second introduit des modèles de réactions géochimiques entre phases minérales et aqueuses, associées aux calculs d'équilibres pour l'estimation de la spéciation et de la complexation lorsque les réactions sont homogènes en phases aqueuses.

De nombreux logiciels ont été réalisés au Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) aux Etats-Unis tel que TOUGH2 (Pruess, 1991) ou MINETEQA2 (US EPA). Les calculs opérationnels faisant intervenir des complexes métalliques avec la matière organique dissoute sont affectés d'une incertitude élevée car les processus d'équilibre correspondant ne sont pas aisément modélisables dans les conditions de stockage de CO₂ envisagé.

b) L'exemple du plomb

La modélisation de la dissolution du plomb dissous à partir de la galène³⁴ lors d'une intrusion de CO₂ dans des eaux douces constitue un bon exemple de contamination métallique d'origine minérale pouvant affecter la qualité des eaux souterraines à travers l'accélération d'un processus de dissolution des minéraux.

Dans le cas précis du plomb, comme des concentrations élevées dans les eaux potables constituent une menace pour la santé publique, les agences de protection de l'environnement des pays occidentaux ont généralement fixé sa valeur maximale aux alentours de $7 \cdot 10^{-8}$ mol/kg (soit environ 15 µg/l³⁵). Cependant, la concentration en plomb dissous résultant de la dissolution d'un sulfure métallique augmente en fonction de la pCO₂ (pression partielle de CO₂) en équilibre avec la phase aqueuse : en effet, lorsque cette pCO₂ augmente, le pH diminue en accord avec l'augmentation de la somme des espèces du carbone dissous dans la phase aqueuse, et la mise en solution du plomb est alors facilitée.

Deux types d'aquifères ont été considérés dans ces simulations numériques :

- un aquifère contenant des eaux faiblement tamponnées par des tampons minéraux basés sur la galène et le quartz comme phases minérales ; dans la nature, un tel aquifère peut être représenté par des sables ou des grès siliceux très purs ;
- un aquifère contenant des eaux très bien tamponnées, faisant intervenir les phases minérales galène et calcite ; il peut s'agir d'un aquifère tout ou partiellement carbonaté (calcaire ou grès à ciment calcaire).

Le quartz, minéral presque ubiquiste dans ses différentes variétés, a une faible vitesse de dissolution dans les milieux acides ou proche de la neutralité. Elle varie de 10^{-14} à 10^{-16} mol/m²s (Gunter et al., 1997). La calcite, le polymorphe le plus fréquent du carbonate de calcium naturel (CaCO₃), est capable de tamponner le pH en présence de CO₂ aqueux et gazeux. (Berner, 1997). Contrairement au quartz, elle appartient au groupe des minéraux carbonatés les plus solubles avec une vitesse de dissolution comprise entre 10^{-5} et 10^{-8} mol/m²s (Sverdrup et Warfvinge, 1988). Par conséquent, dans un aquifère où le tampon est constitué par le quartz et la galène, la dissolution est très faible dans les conditions de pH proche de la neutralité et les propriétés tampons du système aux conditions initiales de la simulation sont très faibles. Au contraire dans l'aquifère renfermant des tampons de galène et de calcite, l'alcalinité est plus élevée et le système possède, toujours aux conditions initiales, une eau bien tamponnée.

Après l'introduction dans l'aquifère, le CO₂ se dissout rapidement dans les eaux souterraines environnantes. En considérant une vitesse de déplacement horizontale de l'eau souterraine de 20 m/an, un seul point d'injection de CO₂ à la pression de 1 MPa (10 bar), et un coefficient, exprimant la dissolution du plomb dans le réservoir, compris entre 10 et 1000 nmol/an, la simulation a montré que la possibilité de sorption du plomb sur les surfaces des cristaux de quartz et de calcite est pratiquement négligeable dans ces conditions.

La réponse des deux types de systèmes minéraux est la suivante :

³⁴ Il s'agit de la forme minéralogique du sulfure de plomb PbS₂ qui est l'un des principaux minerais de plomb.

³⁵ En France, l'arrêté du 11 janvier 2007 fixe à 10 µg/l la limite de qualité du plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine.

- dans le système galène-quartz, à cause de la faible alcalinité des eaux peu tamponnées du système galène-quartz, la dissolution du CO₂ produit une augmentation directe de la concentration en carbone total dissous et une diminution rapide du pH qui passe de 5,75 à 3,55 au point d'injection ; un panache de carbone total dissous migre alors dans cet aquifère non tamponné ; puisque l'ion Pb²⁺ est l'espèce dominante du plomb dans ces conditions de pH, la solubilité de la galène augmente avec un maximum de concentration en plomb observé après 8 ans d'injection ; la simulation indique alors des valeurs proches de la fraction de micromole en plomb dissous ;
- dans le système galène-calcite, par contre, le plomb peut exister sous les formes Pb(CO₃)₂²⁻, PbCO₃⁰ et PbHCO₃⁺, Pb(OH)₂, Pb(OH)⁺ et Pb²⁺ ; le Pb²⁺ n'est jamais l'espèce dominante dans l'intervalle de pression partielle de CO₂ pris en compte ; puisque les fluides sont considérés comme étant à l'équilibre avec la calcite et la galène, le pH initial est plus élevé que précédemment : il vaut 7,95 à la pCO₂ de 0,003 bar ; grâce à cette alcalinité élevée, le pH ne va diminuer que jusqu'à 5,41 au point d'injection du CO₂ ; il va ensuite remonter à des valeurs proches des conditions initiales beaucoup plus rapidement que dans le cas de la simulation avec le système galène-quartz ; il s'en suit que la concentration en plomb des fluides est de 3 ordres de grandeur plus faible après 8 ans d'injection.

Les résultats de cette modélisation montrent que les eaux ayant une alcalinité et une capacité tampon plus élevées seront moins perturbées sur le plan hydrogéochimique par l'injection de CO₂. En outre, en cas de fuite de CO₂, les eaux douces ayant une alcalinité et une capacité tampon plus élevées seront de meilleurs candidats pour servir d'aquifère sus-jacent aux formations où le stockage géologique du CO₂ pourrait avoir lieu. Les aquifères à capacité tampon élevée limitent l'impact hydrogéochimique résultant de l'injection de CO₂, en particulier lorsqu'ils renferment des éléments traces métalliques pouvant affecter la composition des eaux.

Cependant, la qualité de ces simulations dépend fortement de la caractérisation complète de la cinétique de dissolution et de précipitation des minéraux. Ce facteur représente le paramètre le plus important pour la définition de la concentration des métaux en trace résultant de la dissolution des minéraux en condition de pCO₂ très élevée (Wang and Jaffe, 2004).

La modélisation des réactions chimiques exige encore une compréhension précise des processus physiques, chimiques et mécaniques qui peuvent avoir lieu durant plusieurs milliers d'années. Si des progrès significatifs des techniques de simulations ont été obtenus, des incertitudes existent encore au niveau de l'adéquation entre la caractérisation du site, la compréhension des processus impliqués et l'évaluation d'événements significatifs modifiant le milieu naturel.

4.3.1.3 EXPERIMENTATIONS EN LABORATOIRE NATUREL

a) Présentation des expérimentations in situ

Le nombre d'études expérimentales d'injection de CO₂ réalisées en conditions naturelles est faible. On présente ici les résultats d'une étude en « laboratoire naturel » afin de simuler le stockage géologique de CO₂ en aquifère salin. Cette étude, réalisée sur le site de Frio au Texas par le Département de l'Energie des Etats-Unis, analyse la variation temporelle de la composition des fluides lors de l'injection de CO₂ dans des terrains sédimentaires (grès principalement).

Les résultats de cette expérimentation ont été publiés assez récemment dans des revues internationales (Kharaka et al. 2006, 2007, 2009). D'autres expérimentations ont toutefois été réalisées sur la base de programmes internationaux mais l'interprétation complète des résultats n'a pas encore fait l'objet de publications éditées dans ce type de revues. Cela est par exemple le cas des sites de Weyburn (Canada), de Sleipner (Norvège) ou de Ketzin (Allemagne) : leurs résultats ont été présentés à des congrès mais leur publication est encore fragmentaire. Néanmoins, les résultats de ces travaux semblent être en accord avec les expérimentations réalisées à FRIO. Ainsi, dans le cas de Weyburn, on assiste à l'augmentation de quelques ordres de grandeur de plusieurs éléments traces métalliques (Quattrocchi et al., 2004) et, à Ketzin, à l'augmentation de la concentration en matière organique dissoute sous forme d'acétate (Vieth et al., 2009).

b) Le site de Frio

Le site de FRIO se trouve dans un champ de pétrole à South Liberty au Texas dans une région industrielle où les sources d'émission de CO₂ sont importantes. Des forages ont été réalisés dans les années 1950 pour l'extraction du pétrole dans la formation Yegua (Eocène) à 2900 m de profondeur. Cette formation est constituée de plusieurs couches de grès et de silts d'origine fluviale, séparées par des argiles marines de transgression (Figure 24). Récemment, ce site a été réaménagé pour servir de un laboratoire naturel d'injection de CO₂ en aquifère. Pour ce faire :

- un puits inactif a été perforé au niveau des grès de la formation FRIO C, entre 1528 et 1534 m de profondeur, pour être utilisé comme puits d'observation ;
- un nouveau puits pour l'injection de CO₂ a été réalisé à 30 m de distance pour échantillonner la gamme de profondeurs 1541-1546 m.

La zone d'injection FRIO C est constituée d'arkoses fines et de grès quartzeux et feldspathiques avec une faible teneur en illite/smectite et en calcite. La porosité moyenne est élevée (environs 32%) et la perméabilité est de 2-3 Darcy.

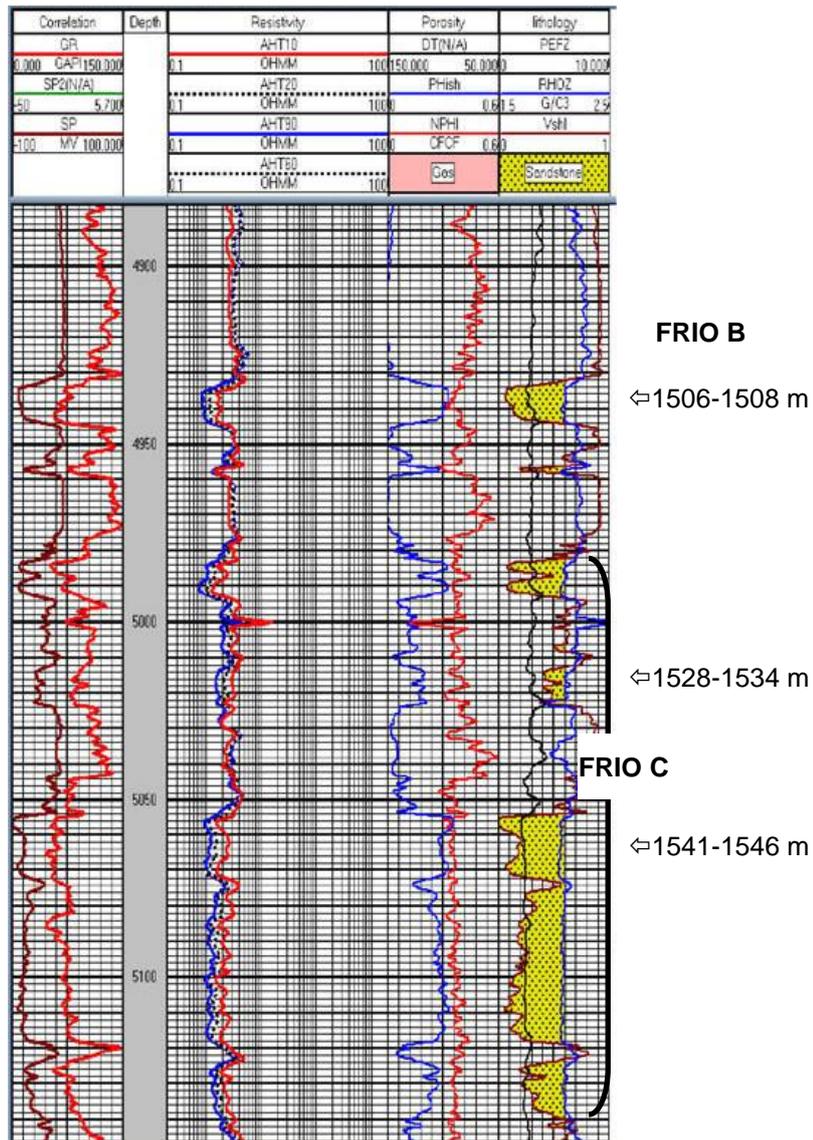


Figure 24. Diagraphie du puits d'injection du site de Frio (Kharaka et al., 2009)

Légende : les profondeurs sont en pieds ; la zone présentée ici s'étend de 4884 pieds (1488 m) à 5147 pieds (1569 m).

Au-dessus du niveau FRIO C, se trouve le niveau FRIO B constitué de grès d'origine fluviatile ayant une épaisseur de 4 m et dont il est séparé par 15 m d'argiles, grès et silts. La principale barrière aux fuites de CO₂ vers la surface est ensuite représentée, plus haut dans la série, par les puissantes couches d'argiles de l'Oligo-Miocène qui recouvrent la formation éocène au niveau régional (Hovorka et al., 2006).

Du 4 au 14 octobre 2004, 1600 t de CO₂ ont été injectées au niveau FRIO C. Environ 100 échantillons d'eaux et de gaz ont été prélevés à FRIO C avant, pendant et après cette injection, en utilisant des méthodologies d'échantillonnage originales tel que le « U-tube systems » et le « kaster sample » (Freifeld et al., 2005; Kharaka et al., 2006).

D'autres échantillons à la surface et en profondeur ont été prélevés 6 mois après dans le puits d'observation au niveau FRIO B qui a été perforé à la profondeur de 1506-1508 m, après cimentation de la précédente perforation au niveau FRIO C. Pour prévenir les fuites, de FRIO C vers B à travers le tubage, un bouchon a été inséré entre

les deux niveaux peu avant l'échantillonnage final qui a été réalisé du 23 au 27 janvier 2006 soit 15 mois après l'injection.

Les eaux de la formation et leurs gaz ont été analysés dans les deux puits avant l'injection de CO₂. On retrouve des saumures assimilables aux eaux de composition Na-Ca-Cl ayant une salinité de 93000 mg/l TDS³⁶ environ. Leur composition chimique est caractérisée par des concentrations élevées en magnésium ou baryum, et faibles en sulfates, bicarbonates ou carbone organique dissous (COD).

Les mesures in situ de conductivité électrique ont montré une faible augmentation de la valeur initiale de 120 µS/cm (mesurée à 22°C) suite à l'injection. Une variation majeure des paramètres chimiques a par contre été observée au fur et à mesure que le CO₂ atteignait le puits d'observation. En particulier, le pH a diminué de 6,5 à 5,7 et l'alcalinité a augmenté de 1,5 à 50 mmol/kg. Les mesures effectuées en laboratoire sur les échantillons conditionnés ont montré une augmentation de la concentration en fer de 0,5 à 20 mM (Figure 25) ainsi qu'en manganèse et en calcium.

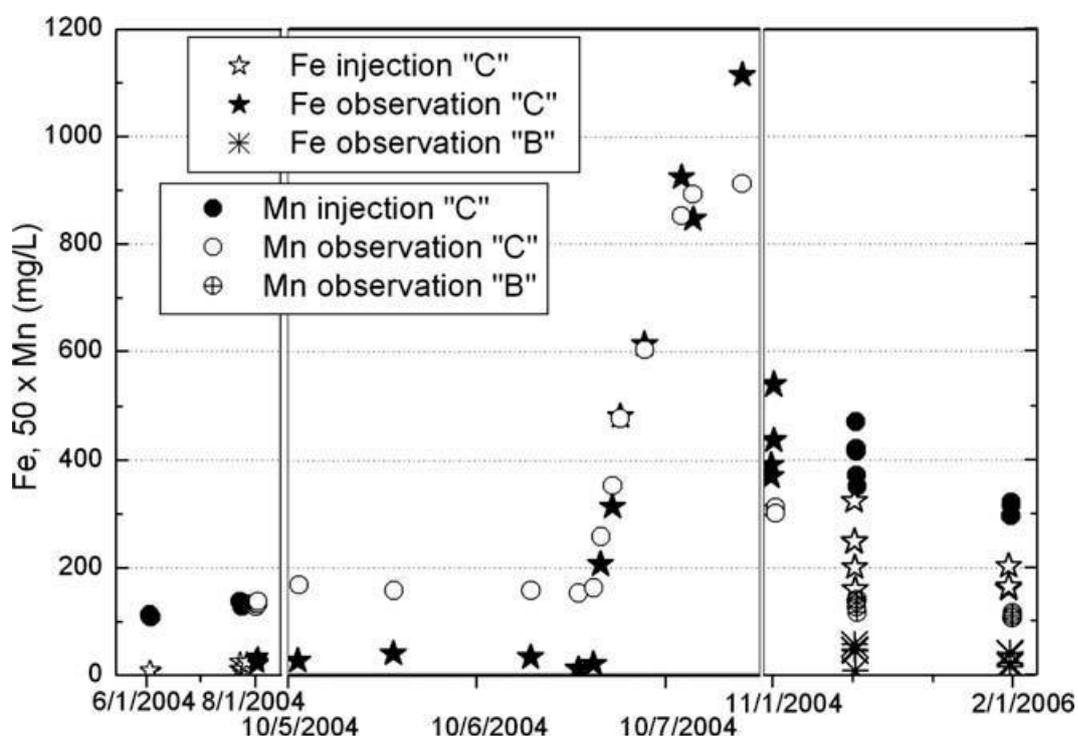


Figure 25. Concentrations en fer et manganèse dans les saumures de Frio pendant la période de juin 2004 à janvier 2006 (Karaka, 2006)

En ce qui concerne les gaz, la variation la plus élevée de leur composition chimique a été enregistrée 51 h après l'injection où la concentration de CO₂ a augmenté de 0,3% à 97% du gaz total et celle du CH₄ est passée de 95% à 3% (Tableau 8).

³⁶ Total Dissolved Salts

Tableau 8. Composition chimique des gaz (% mole) dans les grès de Frio B et C (d'après Zuddas, 2009).

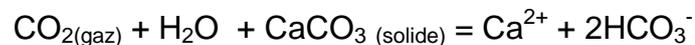
Gaz	FRIO C ^a	FRIO C ^b	FRIO B ^c	FRIO B ^d
He	0.008	0	0.01	0.011
H ₂	0.040	0.19	0.92	0.012
Ar	0.041	0	0.13	0.010
CO ₂	0.310	96.8	2.86	0.2800
N ₂	3.870	0.037	1.51	1.120
CH ₄	93.7	2.94	94.3	98.30
C ₂ H ₆ +	1.95	0.005	0.12	0.110

Légende : échantillons prélevés avant l'injection dans le puits d'injection (a) et dans le puits d'observation (b), ainsi que dans ce dernier 6 mois après l'injection (c) puis 15 mois après l'injection (d).

Les résultats obtenus montrent également une variation significative de la composition isotopique de l'eau et du carbone inorganique dissous (CID) mais une faible variation en δD et $\delta^{13}C$ du CH₄ lors de l'injection de CO₂. Les valeurs de $\delta^{13}C$ du CID passent de -5‰ à -33‰ car la principale source de carbone devient le gaz carbonique injecté qui a un rapport isotopique compris entre -34‰ et -44‰ selon la proportion de mélange des deux sources de gaz.

A partir de la composition chimique des eaux de la formation échantillonnée dans les puits avant l'injection de CO₂, il a été possible de réaliser une modélisation thermodynamique. Ces eaux ont un pH initial de 6,3 aux conditions de sub-surface mais quand elles sont en contact avec le CO₂ supercritique, le pH doit atteindre une valeur aux environs de 3. Dans ces conditions les saumures deviennent fortement sous-saturées vis-à-vis des minéraux carbonatés, silicatés et des autres minéraux constituant la formation de Frio (Figure 26).

A ces basses valeurs de pH, la vitesse de dissolution des minéraux augmente de plusieurs ordres de grandeurs. L'augmentation de la concentration en calcium, et de celle équivalente en ions HCO₃⁻, résulte très probablement d'une dissolution rapide de la calcite selon la réaction:



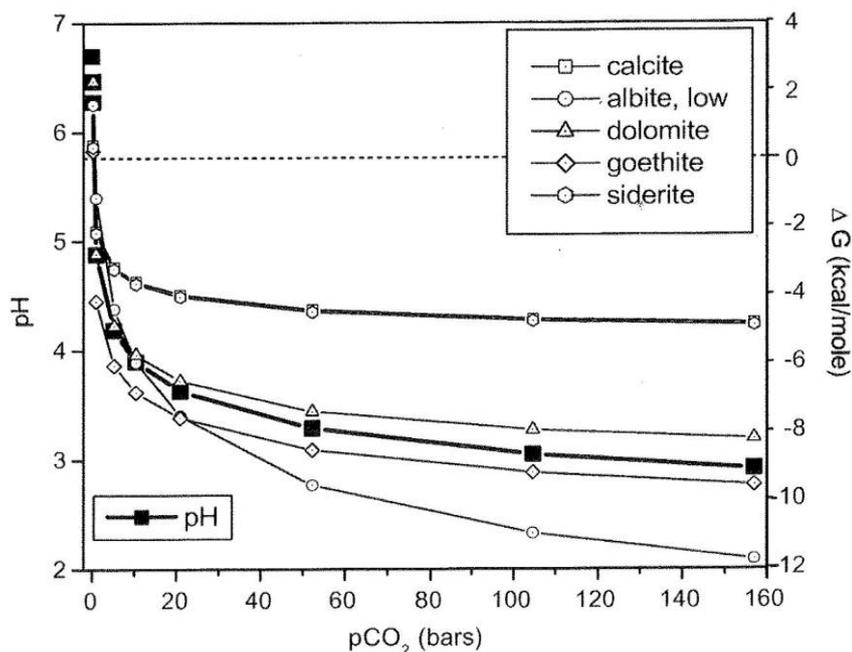
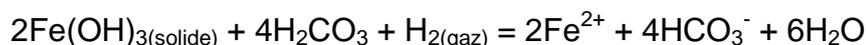


Figure 26. pH estimé par modélisation thermodynamique et état de saturation des différents minéraux dans la saumure de la formation Frio avant l'injection de CO₂ en fonction de la pCO₂ aux conditions de sub-surface.

Noter la forte baisse initiale du pH d'environ 6,4 jusqu'à des valeurs estimées à 3 aux conditions de température, de pression et de saturation en calcite.

c) Le cas du fer

La forte augmentation de la concentration en fer et bicarbonate observée lors de l'expérimentation aurait pu être reliée à la dissolution de la sidérite (FeCO₃). Ce minéral n'a toutefois pas été retrouvé parmi les phases minérales du réservoir. L'augmentation pourrait donc être causée par la réaction de dissolution des oxy-hydroxydes de fer observés dans les carottes. Le schéma de réaction suivant pourrait alors être invoqué :



La présence de ce type de réaction suggère que la perturbation acide générée par l'injection de CO₂ a une influence non seulement sur les conditions de pH du système mais aussi sur les conditions redox. Il n'est pas exclu toutefois que l'augmentation équivalente en fer et bicarbonate puisse aussi dépendre de la corrosion des tubages des forages en contact avec de la saumure à faible pH selon la réaction redox suivante :



Des réactions similaires pourraient contrôler l'augmentation de 0,05 à 0,4 mM du manganèse. Il a été observé que la concentration d'autres métaux tel que le zinc, le plomb et le molybdène augmente aussi dans les fluides. Ces éléments sont généralement associés aux hydroxydes de fer dans les réactions d'absorption et de co-

précipitation et leur teneur en solution pourrait en première approximation dépendre de ces réactions (Ahmad, 2006 ; Celia et al. 2006).

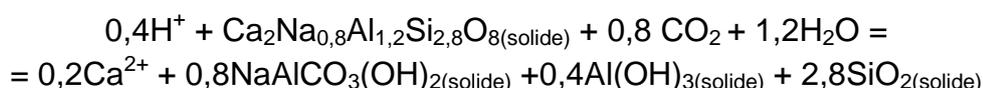
Les réactions de dissolution et de précipitation des hydroxydes de fer et de manganèse seront alors déclenchées par la forte acidité du milieu résultant de l'injection du CO₂ supercritique mais leur déstabilisation aurait comme conséquence de déstabiliser également les tampons minéraux contrôlant le transfert d'électrons dans les saumures (tampons redox).

Les données obtenues *in situ* sur la composition des fluides, associées à la modélisation géochimique et thermodynamique, indiquent une dissolution rapide des minéraux, principalement de la calcite et des oxy-hydroxydes de fer, ainsi qu'une éventuelle corrosion des tubages générés par la faible valeur de pH de la saumure qui résulte de l'injection de CO₂ supercritique. Cette dissolution rapide pourrait avoir une implication importante dans les aspects environnementaux, en ce qui concerne par exemple la création de chemins de transfert à travers la roche, les tubages et les ciments, pouvant faciliter les fuites de CO₂ et de saumure.

Le maintien de l'intégrité des réservoirs, par limitation des fuites à des niveaux très bas est essentiel pour la bonne réussite des opérations d'injection (Hepple et Benson, 2005). La prévention des fuites de saumure et de CO₂ vers les aquifères supérieurs est aussi importante car des substances organiques et inorganiques toxiques peuvent être mobilisées par l'injection de gaz et s'ajouter à celles éventuellement déjà présentes dans la saumure avant l'injection (Kharaka et al., 2006).

Les résultats des analyses d'échantillons prélevés à FRIO à des intervalles de temps de 20 jours, de 6 mois et de 15 mois après l'injection du CO₂ montrent une diminution des concentrations en fer et manganèse (Figure 26), ainsi qu'en bicarbonate et en calcium, et une augmentation du pH. La simulation géochimique des équilibres fluide-minéral indique que l'augmentation du pH des saumures résulterait de la dissolution des carbonates et des minéraux constituant les oxy-hydroxydes de fer ainsi que des minéraux alumino-silicatés présents dans la formation FRIO.

La réaction de dissolution des minéraux alumino-silicatés n'est pas généralement congruente³⁷ car la précipitation de phase secondaire est souvent très rapide. Une précipitation sous forme de gibbsite, de silice amorphe, de dawsonite et/ou de kaolinite intervient très souvent (Knauss et al., 2005 ; White et al., 2003) :



Au fur et à mesure que le pH des saumures augmentait à la suite des interactions avec les minéraux et du mélange CO₂-saumure initiale, l'état de saturation des fluides a varié. La modélisation thermodynamique suggère que cette saturation pourrait inverser la progression observée et favoriser la précipitation de carbonates, d'oxy-hydroxydes de fer et d'autres minéraux. Le pH des fluides devrait rester relativement bas en fonction de la quantité de CO₂ présente dans les pores des minéraux comme « phase résiduelle » (Hovorka et al., 2006).

³⁷ ce terme signifie que le rapport en mole des éléments dans le solide se conserve dans le liquide lors de la dissolution ; dans le cas de la dissolution des minéraux silicatés, ceci n'est pas une règle générale : si l'on considère par exemple l'anorthite (CaAl₂Si₂O₈) le rapport Al/Si est égal à 1 dans le solide mais on retrouve beaucoup plus de silice que l'aluminium dans la phase dissoute.

Au cours de l'expérience, la composition de la saumure retourne graduellement vers la composition pré-injection mais ce processus pourrait prendre plusieurs centaines d'années, spécialement dans les situations où la vitesse de déplacement de la saumure et/ou du CO₂ est très faible (Kharaka et al., 2009). La modélisation prédictive de l'évolution temporelle de ce processus demeure difficile car les cinétiques des réactions mises en œuvre sont mal connues à l'état actuel.

d) Le cas de la matière organique

Un autre point important est l'évolution de la composition de la matière organique dissoute (Figure 27) qui n'avait pas initialement été prévue. En effet, sur ce site pétrolier, il n'y avait pas eu d'extraction de pétrole depuis plusieurs dizaines d'années et la teneur en matière organique de la roche de la formation FRIO C est connue pour être inférieure à 1%. Toutefois, on sait que le CO₂ supercritique est un excellent solvant de la matière organique.

Avant l'injection de CO₂, les valeurs de carbone organique dissous (COD) dans les eaux de la formation sont, comme attendu, assez faibles (1-5 mg/l). Dans les eaux en contact avec les grès du site C, ces valeurs augmentent faiblement lors de l'injection de CO₂. Toutefois après 20 jours, le COD augmente de plus de deux ordres de grandeurs. La concentration en anions organiques et en benzène, toluène, éthyl-benzène et xylènes (BTEX³⁸) des eaux demeure faible (< 1 mg/l) mais les formates, les acétates et le toluène sont généralement élevés dans les eaux plus riche en COD.

A la suite de ces observations, un nouveau protocole a été mis en place. Il a conduit à un échantillonnage des fluides 6 et 15 mois après l'injection de CO₂. Cet échantillonnage a permis l'analyse des composés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse des composés organiques volatils (COV) et semi-volatils. Les auteurs de l'étude excluent une éventuelle contamination résultant des opérations de forage et ils concluent que l'augmentation de la matière organique mobilisée résulte bien de l'injection de CO₂.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans des expériences de laboratoire reproduisant le stockage de CO₂ dans des couches profondes de charbon, précédemment réalisées par Kolak et Burruss (2006) et confirment les observations effectuées dans les opérations de récupération des huiles (EOR) par Shiraki et Dumm (2006). Cependant, contrairement aux expériences citées, le réservoir FRIO ne renferme initialement pas de matière organique en quantité significative.

Si des études plus approfondies sont toutefois nécessaires dans cette voie, les résultats obtenus suggèrent que la mobilisation, par le CO₂ supercritique, des matières organiques (incluant les BTEX) et d'autres espèces est possible dans les réservoirs d'huiles. Ces phénomènes pourraient avoir des implications majeures lors de l'évaluation des aspects environnementaux du stockage et du confinement du CO₂. Le souci est justifié car de fortes concentrations en composés organiques toxiques, qui incluent le benzène et le toluène (jusqu'à 60 mg/l pour les BTEX), les phénols (environ 20 mg/l) et les hydrocarbures poly-aromatiques (jusqu'à 10 mg/l), ont été reportées dans les eaux des champs d'huiles (Kharaka and Hanor, 2007).

Cette forte concentration en matière organique dissoute peut également être mise en relation avec celle en métaux lourds retrouvée dans les saumures de cette

³⁸ Les BTEX (voire glossaire) sont des composés organiques mono-aromatiques volatils qui ont des propriétés toxiques.

expérimentation en milieu naturel. La complexation des métaux lourds par la matière organique dissoute pourrait ainsi être responsable de la concentration élevée en métaux comme déjà indiqué par Wang et Jaffe pour le cas des bicarbonates. Une modélisation quantitative de ces processus n'a pas encore été réalisée.

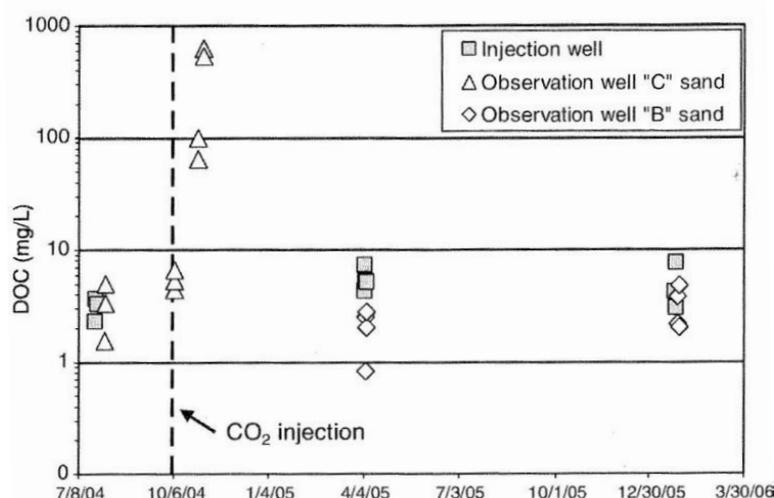


Figure 27. Evolution de la concentration en carbone organique dissous (DOC) dans les saumures de Frio (Kharaka et al., 2009).

Noter les valeurs très élevées obtenues en novembre 2004, 2 jours après l'injection de CO₂.

4.3.1.4 SYNTHÈSE

Comme précisé dans l'étude EUREKA, le travail de synthèse bibliographique réalisé par l'INERIS permet de confirmer l'hypothèse de la perturbation hydrochimique d'un aquifère salin profond en réponse à l'injection de CO₂. Il reste cependant à en estimer l'ampleur et les conséquences possibles, ce qui n'est pas l'objet du présent rapport. Les principaux processus en sont synthétisés ici et résumés dans la Figure 28 :

- L'injection de CO₂ va modifier l'état acido-basique du système en produisant de l'acide carbonique (H₂CO₃) et en acidifiant les fluides du réservoir. Cette acidification va tout d'abord favoriser la dissolution des minéraux essentiels, constitutifs du réservoir (silicates, carbonates) puis, en second lieu, la dissolution de minéraux accessoires ou accidentels, moins abondants, notamment les minéraux métalliques (oxy-hydroxydes de fer, aluminium, manganèse) qui peuvent renfermer des ETM.
- Plusieurs références bibliographiques montrent la présence en solution de matière organique suite à l'injection de CO₂, même si on ne peut pas encore préciser sa composition exacte ni le processus qui en est la cause. Parallèlement aux perturbations acido-basiques et redox, on assiste donc également à la mise en solution de matière organique extraite de la roche réservoir.
- Certaines impuretés présentes dans le CO₂ injecté peuvent également contribuer au processus d'acidification lorsqu'elles se dissolvent dans la saumure (H₂S, SO_x, ...). D'autres impuretés sont elles-mêmes des ETM qui peuvent ainsi s'ajouter aux ETM remobilisés par l'acidification de la saumure.

- d) Il se produit un processus de séquestration minérale (parfois appelée « minéralisation³⁹ » du carbone, notamment dans le cadre du CSC), c'est-à-dire la formation de bicarbonates en solution ou de carbonates solides (de calcium, magnésium, fer, ...).
- e) L'injection de CO₂ peut aussi modifier l'état d'oxydo-réduction du milieu profond qui est généralement considéré comme étant à l'état réduit du fait de la pauvreté en oxygène. C'est à la fois la stabilité des tampons acido-basiques et celle des tampons redox qui contrôlent les modifications du milieu mais la première a été plus étudiée que la seconde. Ainsi, le déclencheur de la mise en solution des ETM est l'acidification mais le processus gouvernant est l'état redox du système : par exemple, à pH < 6 le fer se trouve principalement à l'état Fe(II) et reste donc majoritairement en solution.
- f) Il reste à évaluer le devenir (transfert et impact) des impuretés introduites avec le CO₂ et de celles qui résultent des perturbations hydrogéochimiques (ETM et Matière Organique), notamment lorsqu'il s'agit d'éléments toxiques ou écotoxiques (métaux lourds, HAP, BTEX). En effet, si le panache de CO₂ ou de saumure acidifiée se déplace, ces éléments pourront migrer vers la surface et atteindre d'autres compartiments sensibles (aquifères superficiels d'eau douce, eaux de surface, sol et écosystèmes).
- g) Les ions bicarbonates et la matière organique dissoute peuvent tous deux complexer⁴⁰ certains ETM libérés par la dissolution des oxy-hydroxydes de fer, aluminium et manganèse. Du fait de cette complexation, ces ETM vont alors pouvoir rester en solution au lieu de précipiter à nouveau lorsque le pH remontera (suite, par exemple, à la dissolution des minéraux essentiels). Les ETM ainsi mis en solution sont donc devenus mobiles.
- h) La re-précipitation des ETM les plus rares dépend aussi de celle du fer et du manganèse qui sont plus abondants : c'est le phénomène de scavenging. Les métaux les plus abondants précipitent les premiers et adsorbent les ETM au sein des agrégats métalliques ainsi formés.
- i) La pression totale n'a pas d'influence significative sur les équilibres thermodynamiques entre fluides et solides mais la surpression de CO₂ favorise la dissolution. La température favorise quant à elle la cinétique de l'ensemble des processus et augmente la solubilité des phases minérales. D'une manière générale, la cinétique pourrait gouverner l'évolution de l'ensemble du système.

La modélisation de l'évolution chimique des saumures profondes est encore délicate, du fait des incertitudes qui persistent, et parmi elles (Zuddas, 2009) :

- interaction entre les nombreuses espèces chimiques en jeu et leur spéciation, à laquelle s'ajoute une forte influence des espèces « majeures » sur les équilibres qui régissent les espèces en concentration moindre (notamment les éléments trace métalliques)

³⁹ Le terme « minéralisation » se rapporte au carbone qui, lorsqu'il possède le degré d'oxydation 4+, est dit inorganique ou minéral : c'est par exemple le cas pour HCO₃⁻ ou pour CO₂.

⁴⁰ un **complexe** est un édifice polyatomique autour d'un (ou de plusieurs) cation(s), le plus souvent de nature métallique, entouré(s) de plusieurs ligands qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation et forment ainsi des liaisons chimiques ligand-cation : les principaux ligands sont des ions (bicarbonates, halogénures) ou des molécules neutres (H₂O, NH₃, NO, CO).

- modification des équations d'état et conditions d'équilibre chimique liées à la présence d'impuretés,;
- couplage avec le déplacement des fluides (dont la saumure), liés à la compressibilité limitée du réservoir ;
- importance de la cinétique et des surfaces réactives effectives.

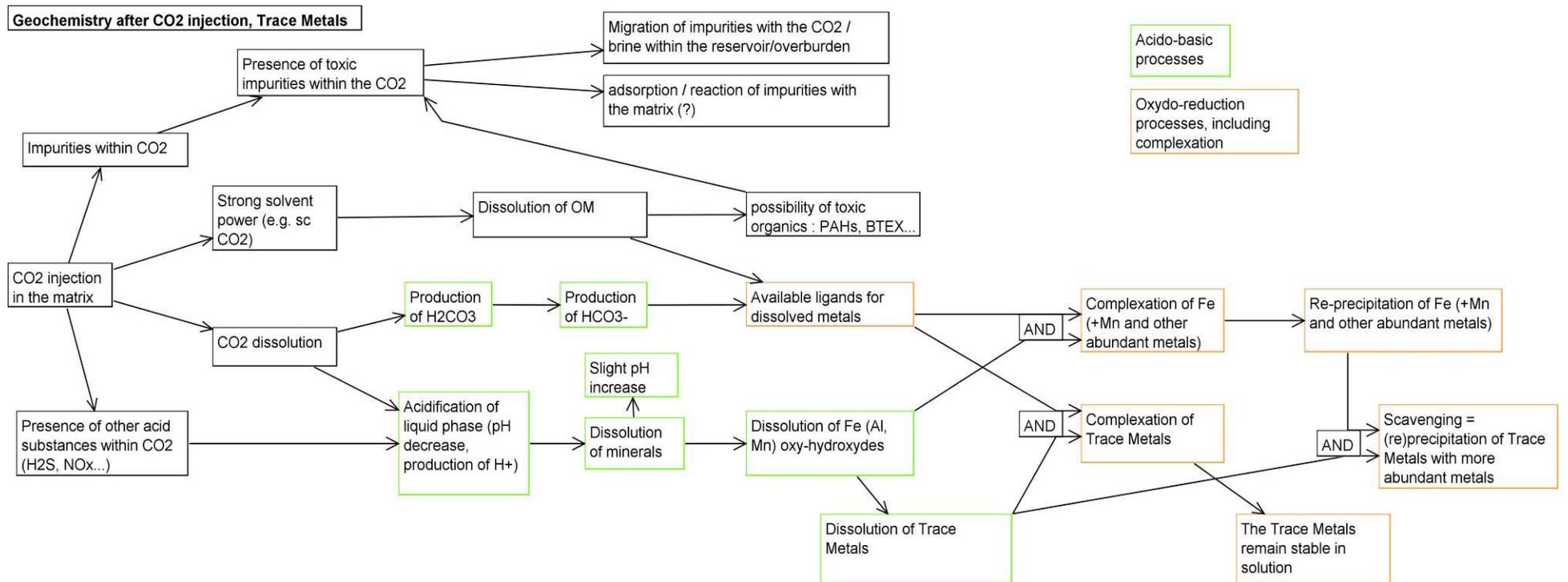


Figure 28. Processus en jeu dans les phénomènes de complexation et de scavenging liés à l'injection de CO₂ dans une saumure profonde initialement neutre et à l'état réduit (source INERIS)

4.4 PROCESSUS MICROBIOLOGIQUES

4.4.1 FLORE BACTERIENNE DE SUBSURFACE

Il existe une hypothèse sur le rôle potentiel des micro-organismes de subsurface qui risquent d'être injectés en profondeur avec le CO₂ (De Gennaro et al., 2007) : il s'agit du risque lié à la bio-minéralisation qui accentuerait la cimentation du matériau constitutif de la roche réservoir par de la calcite biogénique, principalement dans le proche-puits. Cela aurait pour effet d'augmenter la cohésion de la roche-réservoir et de stabiliser le stockage d'une partie du CO₂ sous forme minérale. Cependant, le corollaire attendu est une diminution de la perméabilité au sein du réservoir, qui nuirait à l'injectivité.

Dupraz et al. (2007) insistent sur ce phénomène en signalant que le rôle des micro-organismes de subsurface sur le devenir du CO₂ injecté a rarement été pris en compte. Pourtant, la question se pose de connaître la réponse du milieu souterrain profond aux injections de CO₂ renfermant des micro-organismes, ces derniers étant capables de s'adapter très rapidement à des conditions environnementales changeantes. Quelques souches ont ainsi été testées *in vitro* comme *Bacillus pasteurii*, *Desulfovibrio longus*, *Acetobacterium carbinolicum*.

4.4.2 FLORE BACTERIENNE PROFONDE

Il existe en profondeur une biomasse bactérienne qui représente environ 60 à 100% de la biomasse bactérienne de surface (Whitman et al., 1998). Ces bactéries ont été introduites depuis la surface au cours des âges géologiques, soit de manière primaire (au cours de la sédimentation des terrains) soit de manière secondaire (par infiltration d'eau superficielle ou par circulation en profondeur d'eau souterraine de subsurface). Les principales caractéristiques de ces microorganismes sont une très faible fréquence de division cellulaire et le fait qu'ils sont quelquefois vivants mais inactifs (stade dormant).

Les paramètres qui contrôlent cette activité bactérienne sont le pH, la salinité, la pression, la température, la disponibilité en éléments traces ainsi que l'existence de sources de carbone, d'énergie et/ou de donneurs d'électrons (Vieth, 2009) : or, il a été vu précédemment que l'injection de CO₂ supercritique avait un impact significatif sur la plupart de ces paramètres.

Ainsi, à Ketzin, une expérience de lixiviation de 10 g d'échantillons de roche par du CO₂ supercritique a permis d'extraire 6 µg de matière organique en 1 h (soit 3% du COT). Une autre expérience a montré que la percolation d'un flux de CO₂ supercritique au débit de 3 l/min pendant 1 h fournissait 180 l de solution à 33.3 µg/l de carbone organique dissous.

Il est probable d'envisager que l'injection de CO₂ ait des conséquences importantes, au moins localement, sur cette flore bactérienne profonde. L'ampleur de cet impact, tant en termes qualitatifs (types de microorganismes atteints) qu'en termes quantitatifs (étendue dans le temps et dans l'espace) reste à apprécier. De même, les conséquences finales sur l'injectivité du CO₂, sur le comportement du réservoir, ou sur les conséquences pour l'écosystème, demeurent à étudier plus précisément. Plusieurs projets de recherche (ou de pilotes d'injection) démarrés récemment ont inclus cette problématique spécifique, à laquelle s'est notamment trouvé confronté le projet CO2SINK à Ketzin (Allemagne).

5. CARACTERISATION DES CIBLES ET DES SCENARIOS DE MIGRATION DES FLUIDES

5.1 CARACTERISATION DES CIBLES

L'intérêt de l'étude des scénarios de fuites est double :

- au plan global, vérifier que le site de stockage n'engendre pas de fuite de CO₂ incompatible avec les objectifs d'un stockage permanent du CO₂ ;
- au plan local, mener une première estimation des impacts sanitaires et environnementaux à long terme des fuites de CO₂ vers la surface.

Nous nous centrons ici sur le deuxième objectif.

Du fait que le stockage de CO₂ est susceptible de générer des impacts sur l'ensemble des milieux (sous-sol, sol, eau, air, biosphère), une sélection des cibles prioritaires est nécessaire pour pouvoir conduire la hiérarchisation des impacts. Cette sélection dépend de la localisation du stockage, un stockage offshore n'ayant pas les mêmes priorités qu'un stockage on-shore.

Dans le cadre de la présente étude, il a été pris en compte uniquement :

- l'homme en tant que cible, principalement pour les phénomènes lents (exposition chronique via l'eau de consommation ou par inhalation), et pour l'impact aigu par inhalation ;
- les nappes souterraines en tant que vecteur de transfert des contaminants potentiels vers les écosystèmes de surface, du fait des échanges nappes – rivières, essentiellement en tant que relais vis-à-vis du risque d'ingestion de l'eau.

De même, le sous-sol n'est pas considéré en tant que ressource pour les activités économiques (mines, géothermie) – hors l'eau potable. Cette simplification est nécessaire pour l'analyse exploratoire menée, du fait de la multiplicité des ressources possibles selon les contextes géologiques.

Pour ce qui concerne les aquifères cibles, il est nécessaire de considérer un cadre majorant et une simplification structurale. Les aquifères les plus étendus sont souvent constitués d'une succession de niveaux lithologiques variés plus ou moins perméables. Cette succession va constituer une protection vis-à-vis du transfert vertical ascendant du CO₂ ou des saumures et retarder le transfert vers la surface tout en contribuant à individualiser des sources secondaires de CO₂ ou de saumures (voir à cet effet le modèle conceptuel déjà présenté en Figure 16 au chapitre 3.2.3)

Pour l'aquifère, on a considéré ici un niveau de caractéristiques minimales pour pouvoir être exploité.

5.1.1 AQUIFERES

La vulnérabilité des aquifères est généralement estimée en fonction des risques de pollution émanant de la surface, c'est-à-dire du compartiment sus-jacent. La qualité des eaux souterraines fait ainsi l'objet en France d'un suivi en aval des installations classées au niveau des grands bassins hydrographiques.

Dans le cadre du stockage géologique de CO₂, les risques qui nous intéressent sont liés à des fuites de CO₂ remontant depuis le réservoir de stockage profond en direction de la surface. Les principales cibles rencontrées sont constituées par la succession des niveaux aquifères présentant une eau suffisamment peu minéralisée pour permettre leur utilisation comme ressource en eau potable, c'est-à-dire présentant une salinité inférieure à 10 g/l selon l'US EPA (Nicot & al, 2008). Ces fuites de CO₂ peuvent donc impacter les aquifères « superficiels » d'eau douce, généralement exploités pour la production d'eau potable, mais également les aquifères « intermédiaires », situés entre 600 et 900 m de profondeur, qui peuvent être des réserves stratégiques.

Contrairement aux aquifères superficiels d'eau douce, généralement rechargés par les précipitations météoriques, ces aquifères intermédiaires présentent des zones d'alimentation complexes. Dans le cas de l'aquifère stratégique de l'Albien captif sous le Bassin parisien⁴¹, le modèle hydrodynamique réalisé conclut à une recharge de 45% en provenance des affleurements et à une contribution par drainance descendante du Cénomaniens (47%) et par drainance ascendante du Néocomien (8%).

Du fait de leur localisation en profondeur, de tels aquifères sont ainsi plus accessibles à d'éventuelles fuites de CO₂. Ainsi, Nicot & al. (2008) considèrent qu'il serait plus prudent d'injecter le CO₂ dans un niveau relativement profond, de l'ordre de 3 000 m pour limiter les risques de migration en surface.

La présente étude exploratoire ne considère que le seul usage en tant que ressource en eau potable. La caractérisation concerne ainsi essentiellement les paramètres de qualité de l'eau fixés par des normes, les caractéristiques hydrodynamiques du réservoir étant relativement variables.

La cible considérée est donc un aquifère intermédiaire, type Albien captif du bassin parisien, localisé à forte profondeur mais dont les caractéristiques de qualité satisfont aux normes de potabilité actuelles.

5.1.2 ECOSYSTEMES ET EAUX DE SURFACE

Une adaptation des écosystèmes naturels est possible pour les teneurs en CO₂ et en gaz acides (H₂S) faibles. Celle-ci est constatée à proximité des zones à activité volcanique où les fuites naturelles sont permanentes. En milieu non confiné, l'impact reste faible du fait de la dilution rapide du gaz, du moins en l'absence de topographie particulière (cuvette) pouvant engendrer une accumulation du CO₂.

La présente étude ne va pas au bout de la démarche pour les écosystèmes. L'INERIS envisage cependant de considérer la qualité des eaux de surface comme cible représentative des hydrosystèmes « superficiels » dans leur ensemble, et donc des écosystèmes.

A cette fin, on pourra considérer le cas le plus critique correspondant au débit d'étiage des cours d'eau, qui pourra être assimilé au drainage d'un aquifère superficiel. Les débits d'étiage sont très variables sur un territoire et dépendent de nombreux paramètres dont la morphologie, la géologie et le climat. .

⁴¹ d'après la fiche de caractérisation de la masse d'eau souterraines n° 3218 de l'Agence de l'eau Seine-Normandie

5.1.3 POPULATIONS HUMAINES

Pour ce qui concerne la population, pour des zones anthropisées confinées (sous-sols d'habitations, garages souterrains, tunnels, etc.) il sera difficile de garantir l'absence d'accumulation de gaz à proximité d'une zone de migration potentielle. L'existence éventuelle d'un habitat dense poserait également le problème de la mise en œuvre de la surveillance du fait de la migration latérale des gaz au sein de la zone non saturée des sols qui est possible à relativement grande distance (d'ordre hectométrique à kilométrique). Il est évident que la problématique de la surveillance est beaucoup plus aigüe dans le cas de zones à forte densité d'habitants (974 hab./km² en Ile-de-France) que dans le cas de zones peu peuplées (5,10 hab./km² en Alberta, Canada) ou non peuplées (offshore).

Dans tous les cas de migration directe⁴² du CO₂, on peut supposer en première simplification que le cortège des impuretés associées à l'injection sera conservé ainsi que ceux associés aux gaz drainés (radon, H₂S, méthane, voire gaz naturels). Tous ces gaz sont susceptibles de s'accumuler dans la zone non saturée puis de migrer vers des espaces confinés.

Pour construire un scénario de risque sanitaire, nous avons donc fixé une concentration maximale de CO₂ en considérant que le ratio entre les contaminants reste inchangé depuis l'injection, hors l'enrichissement possible en gaz présents naturellement dans le sous-sol.

5.2 SYNTHÈSE DES SCÉNARIOS DE MIGRATION RETENUS

5.2.1 CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES DES SCÉNARIOS RETENUS

Le Tableau 9 présente les 6 scénarios de transfert retenus, et leurs caractéristiques quantitatives, résultant des calculs qui nous présenterons ci-après. Les fluides susceptibles de migrer hors du réservoir de stockage sont le CO₂ lui-même, avec ses impuretés associées, et la saumure⁴³.

⁴² c'est-à-dire sans passage par la couverture ou par les aquifères sus-jacents

⁴³ qui peut en outre avoir été contaminée par des remobilisations d'éléments-traces potentiellement toxiques

Tableau 9. Synthèse des scénarios de fuites pris en compte
(avec le jeu de données de référence : profondeur d'injection de 1500 m engendrant une surpression de 1 MPa)

Conditions normales						
Scénario	Fluide	Chemin de fuite	Paramètres de référence	Ordre de grandeur du temps d'arrivée	Ordre de grandeur du débit retenu	Autres valeurs de la littérature
1	CO ₂	Puits abandonné et colmaté	Rayon = 0,15 m - Perméabilité du ciment = 10 ⁻¹¹ m ²		10 ⁻⁵ kg/s (300 kg/an)	10 ⁻⁶ à 10 ⁻⁵ kg/s (Giraud, 2009) - 1,4 10 ⁻⁵ kg/s (LeNeveu 2007) - 10 ⁻⁴ kg/s (Bouc 2010) - 10 à 100 kg/an (In Salah)
2	CO ₂	Couverture	Perméabilité = 10 ⁻¹⁷ m ² - Epaisseur = 100 m	millénaire	0,12 kg/s (0,4 kg/an/m ²)	
3	Saumure	Puits extracteur	concentrations à définir	instantané	10 à 60 kg/s	
Conditions altérées						
4a	CO ₂	Puits de surveillance	(Distance = 1,3 km)	an	5 10 ⁻² kg/an	
4b	CO ₂	Puits externe ouvert	Rayon = 0,10 m	instantané	1 kg/s	0,350 kg/s (obs° Gouveia 2006)
5	CO ₂	Faïlle ouverte sans remplissage	Ouverture = 0,1 mm - Longueur = 1 km	jour	0,2 kg/s (0,1 kg/s/km sur 2 km)	0,02 kg/s/km (Bouc 2010, faille plus large avec remplissage)
6	Saumure	Puits extracteur	Concentrations en conditions altérées	instantané	10 à 60 kg/s	

Il est pertinent de considérer des scénarios en situation normale d'une part, et d'autre part en situation altérée, c'est-à-dire lorsque certaines caractéristiques importantes prises en compte dans le modèle ne possèderaient pas les valeurs attendues, ou lorsque certaines défaillances ont lieu.

Nous considérerons ici que la situation normale regroupe la migration à travers le puits d'injection (puisque'il se dégradera nécessairement : scénario N°1) et la migration diffuse à travers la couverture (scénario N°2), auxquels s'ajoute le scénario d'extraction de saumure par un puits dédié (au cas où cette solution soit retenue pour évacuer la surpression).

De manière simplifiée, la situation altérée regroupe ici :

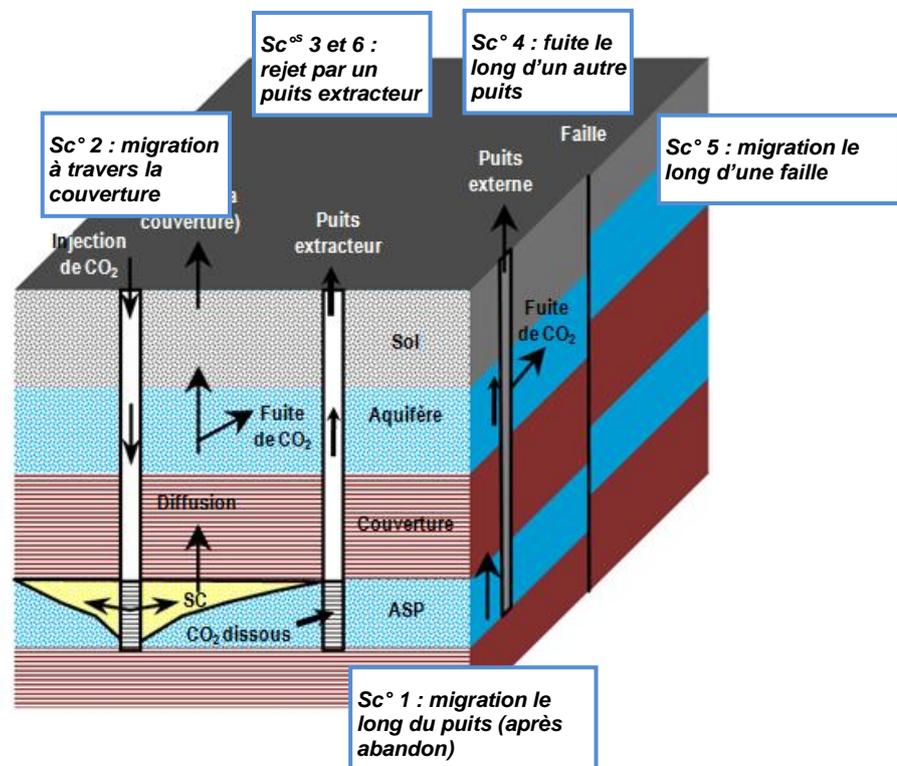
- les discontinuités qui induisent des migrations à dominante verticale et ascendante : autre puits (scénario N°4) et faille (scénario N°5) supposés non détectés par exemple ; il pourrait également exister des hétérogénéités comme un changement latéral de faciès de la couverture ou une variation latérale d'épaisseur de la couverture.

- l'arrivée en surface d'une saumure contaminée de manière supérieure aux prévisions en condition normale (scénarios N° 6 : via une faille, un ancien puits ou un puits extracteur).

Précisions toutefois que l'estimation des impacts sanitaires n'a été menée à bout (au chapitre suivant) que pour les scénarios 1, 2, 4 et 5 : en effet, les arrivées de saumure en surface (scénarios 3 et 6) ne sont pas compatibles avec les scénarios d'exposition des cibles identifiés précédemment.

Notre modèle conceptuel a été présenté au chapitre 3 (voir Figure 16) et nous en déclinons ici (voir Figure 29) les principales caractéristiques plus précises, nécessaires pour une quantification des flux de migration (notamment pour les scénarios d'évolution normale). On distingue, de bas en haut :

- Le réservoir destiné à stocker le CO₂ injecté ; il est supposé se trouver à 1500 m de profondeur (pression hydrostatique de 15 MPa). Nous y injectons le CO₂ (assorti d'impuretés) au débit de 1Mt/an, soit environ 30 kg/s, et la surpression constatée est de l'ordre de 1 MPa.
- La couverture (caprock), roche argileuse qui se trouve au contact direct du réservoir et dont la principale caractéristique est l'imperméabilité ; son épaisseur est supposée de 100 m.
- Un aquifère, au sein duquel se diluent les fuites (sauf dans les cas où nous étudions les émanations en surface) : il est présent au sein des terrains de recouvrement qui se trouvent entre la couverture et la surface du sol ; nous n'avons pas détaillé ici les différentes couches au sein de ces recouvrements.



- *Figure 29. Déclinaison du schéma conceptuel. visualisation d'un complexe de stockage de CO₂ et des principaux chemins de fuites*

5.2.2 HYPOTHESES DE MODELISATION DES SCENARIOS DE FUITE

Pour procéder à une première estimation des débits de fuite du CO₂, des modélisations numériques tenant compte du phénomène de migration du CO₂ ont été réalisées. Nous avons estimé les ordres de grandeur du flux de CO₂ sortant du recouvrement (en kg/an) et du temps d'arrivée de cette fuite. Les résultats sont synthétisés dans le tableau précédent pour les différents scénarios étudiés. Le temps d'apparition de la fuite en surface est très rapide sauf dans deux cas particulier où il peut être millénaire.

Ces modélisations seront complétées dans l'avenir en considérant l'incidence du comportement mécanique sur la variation de propriétés hydraulique ainsi que l'effet de la pression du fluide sur la tenue mécanique des terrains (couplage hydromécanique).

La coupe des terrains adoptée pour cette modélisation est une coupe volontairement simplifiée présentée ci-avant en figure Figure 29.

Conformément à l'approche « semi-générique » choisie pour cette étude (voir chapitre 3), nous n'avons pas considéré comme données d'entrée des paramètres spatialement détaillés et propres à un site de stockage spécifique, mais des paramètres issus de données de terrain pour des formations correspondant à celles de notre modèle conceptuel – la même approche est suivie pour de nombreuses simulations présentes dans la littérature. Le Tableau 10 indique les valeurs des principales données introduites dans le modèle. Il s'agit des épaisseurs des différents terrains et discontinuités (faibles) modélisés ainsi que leur valeurs de perméabilité de référence.

Tableau 10. Paramètres du modèle de référence

Chemin de fuite	Epaisseur (m) ou Ouverture (m)	Perméabilité intrinsèque (m ²)
Recouvrement	1400	10 ⁻¹⁴
Couverture	100	10 ⁻¹⁷
Faille	10 ⁻⁴	*
Couloir faillé	10	10 ⁻¹³
Puits (annulaire cimenté)	2,5 10 ⁻⁴	10 ⁻¹¹

* calculée en fonction de l'ouverture de la faille (voir texte)

Les simulations de l'INERIS pour un autre modèle dédié au réservoir, ainsi que celles de Azaroual et al. (2007b), présentées à la section 3.5.3, nous conduisent à retenir une surpression de l'ordre de 1 MPa au toit du réservoir, que nous considérerons constante dans ce qui suit.

Nous avons donc considéré le cas type d'un site de stockage géologique de CO₂ en aquifère salin profond présentant les propriétés présentées ci-avant et les caractéristiques suivantes :

- profondeur du toit du réservoir de stockage : 1400 m
- épaisseur et extension de l'aquifère salin profond : supposées infinies, mais le modèle se limite à une zone d'extension de 10 km ;

- gradient géothermique : 30°C/km
- gradient hydrostatique : 10 MPa/km (pression hydrostatique au fond du réservoir : 15 MPa)
- surpression de 1 MPa (10 bar) au toit du réservoir.

En ce qui concerne la migration à travers la couverture, il convient de préciser que la valeur de perméabilité de 10^{-17} m^2 employée ici doit être considérée comme prudente : bien que cette perméabilité soit très faible d'un point de vue hydrogéologique (roche considérée comme étanche), la perméabilité de certaines roches argileuses fortement compactées à grande profondeur est encore plus faible.⁴⁴ Cependant, ces valeurs plus faibles supposent une roche non dégradée avec une absence totale de fissuration. C'est pourquoi, dans une approche prudente et conforme à notre logique d'analyse de risques, nous maintenons en première approche la valeur de perméabilité de 10^{-17} m^2 .

Les formations rocheuses sont naturellement initialement 100% saturées mais deviennent partiellement saturées (écoulement biphasique) en présence du CO_2 . Ce phénomène est étudié à l'aide d'un modèle de perméabilité relative de Van Genuchten. Pour les paramètres de ce modèle ainsi que les autres propriétés hydrodynamiques, nous avons retenu les jeux de valeurs données dans la littérature :

- pour l'argilite de l'Andra et son équivalent, les marnes de Massingy, (Le Nindre et al. 2007) jugées représentatives de la couverture ;
- pour le calcaire de Lavoux , équivalent de l'Oolithe Blanche située à la base du Dogger, jugé représentatif du recouvrement (Brosse et al, 2010). (Tableau 11).

Tableau 11 . Choix des perméabilités et paramètres du modèle de van Genuchten

Couche	Lithologie	Perméabilité intrinsèque (m^2)	Paramètres de van Genuchten			
			A	b	c	P_0
Couverture	Argilite de Bure	$1 \cdot 10^{-17}$	0,33	0,5	1,7	$1,5 \cdot 10^7$
Recouvrement	Calcaire de Lavoux	$1 \cdot 10^{-14}$	0,50	0,5	0,9	$4 \cdot 10^5$

Précisons que nous avons négligé ici la « pression d'entrée », qui est parfois utilisée en modélisation pour désigner un seuil de surpression en-deçà duquel le CO_2 est supposé ne pas pouvoir pénétrer le milieu argileux, à cause de la forte pression capillaire due à la taille très réduite des pores. Selon les auteurs (Carles 2010, Tonnet 2010), cette pression peut atteindre 0,1 à 1 MPa. Avec les

⁴⁴ Pour fixer les idées, la perméabilité des argilites étudiées par l'Andra dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute Marne est voisine de 10^{-21} m^2 (10^{-14} m/s). Pour le cas du stockage de CO_2 , Bouc et al (2010) indiquent par exemple que la perméabilité de la roche couverture serait susceptible de varier de 10^{-21} à 10^{-16} m^2 . Pour notre part, nous avons également effectué, à titre illustratif, un autre calcul avec une valeur de perméabilité plus faible de 10^{-18} m^2

hypothèses que nous avons prises la surpression initiale de CO₂ est de 1MPa, donc supérieure.

L'annexe G donne davantage de détails techniques.

5.2.3 PERIODE DE REFERENCE

La durée pendant laquelle un stockage géologique de CO₂ devra garantir l'absence de fuites, si l'on s'inspire des données mentionnées par le GIEC⁴⁵, est de l'ordre de 1000 ans. Au cours de cette période, le moteur principal des fuites sera la surpression induite par l'injection et la différence de densité des fluides en présence, le CO₂ ayant tendance à remonter vers la surface.

Les modélisations antérieures ont montré que la surpression commencera dès le début de l'injection et qu'elle perdurera après la fin de l'injection, jusqu'à la relaxation des contraintes.

Dans le cas qui nous intéresse, la durée d'injection étant de 50 ans et le débit de 1 Mt/an, nous avons choisi d'appliquer une durée de relaxation équivalente à la durée d'injection. Dans les calculs qui vont suivre, nous considérerons donc que l'essentiel des fuites surviendra au cours d'une période de référence de 100 ans, correspondant à la durée totale de mise en surpression du réservoir.

5.2.4 ZONE D'INFLUENCE

Nous considérons une zone d'influence d'une superficie totale de 10 km², correspondant à la fois au panache de CO₂ et à la zone de surpression.

Il est difficile de connaître l'extension exacte de la zone d'influence de la surpression pour une durée d'injection de 50 ans au débit de 1Mt/an (pris ici comme hypothèse de travail). On peut toutefois estimer son ordre de grandeur sur la base des hypothèses suivantes :

- hauteur du réservoir aquifère⁴⁶ : 100 m (PICOREF, 2005)
- porosité efficace : 0,06
- masse volumique du CO₂ à 16 MPa⁴⁷ : 647 kg.m⁻³

La superficie du panache résultant du stockage de 50 Mt de CO₂ dans un réservoir dont les caractéristiques sont présentées ci-dessus est de 13 km². Cette valeur est compatible avec celle observée in situ à Sleipner où, en 10 ans, 10 Mt_{CO2} ont été injectée en générant un panache de l'ordre de 4 km².

En outre, il faut tenir compte de la dissolution du CO₂ dans l'eau qui réduit l'extension du panache de CO₂ supercritique. Dans PICOREF (2005), on

⁴⁵ « Pour ce qui est des risques mondiaux, [...] il est très probable (probabilité se situant entre 90 et 99 %) que la proportion de CO₂ retenue dans des réservoirs soigneusement choisis et exploités soit supérieure à 99 % sur 100 ans et il est probable (probabilité se situant entre 66 et 90 %) qu'elle excède cette valeur sur 1000 ans » (GIEC, 2005)

⁴⁶ Le rapport PICOREF (2005) fournit des épaisseurs de 100 à 200 m pour le Dogger et de 170 à 190 m pour le Trias

⁴⁷ correspondant à 1500 m de profondeur et 10 bar de surpression

considère que, pendant la période d'injection de 7 ans, 80 % du CO₂ se retrouve dans la phase gazeuse, le reste étant dissous dans l'eau sur le front d'avancée du gaz. D'autre part, il est mentionné que « le CO₂ continue à se dissoudre dans la phase aqueuse pendant l'étape de relaxation, mais à une vitesse faible à l'échelle de temps ». En considérant, par excès, une valeur résiduelle de 80% de CO₂ supercritique à la fin de la période de référence, on en déduit que la superficie du panache de CO₂ est d'environ 10 km².

Nous considérons ici une approche simplifiée avec une surpression constante de 1 MPa au cours des 100 ans de notre période de référence, car l'extension exacte de la zone d'influence de la surpression est soumise à des incertitudes, surtout pour une durée d'injection de 50 ans à un débit important.

5.2.5 CODES DE CALCUL UTILISES

Les simulations ont été réalisées avec un modèle numérique ou par simple simulation analytique. Dans tous les cas, la saumure profonde et le CO₂ s'écoulent selon les lois de Darcy généralisées c'est-à-dire en tenant compte du concept de perméabilité relative et de pression capillaire. Il n'est pas considéré à ce stade de couplage avec la mécanique. La variation de la viscosité de la saumure et du CO₂ avec la pression et la température est prise en compte.

5.2.5.1 COMSOL

Le logiciel COMSOL est dédié à la simulation en 1D, 2D ou 3D de nombreux phénomènes physiques à base d'équations aux dérivées partielles.

COMSOL est conçu pour résoudre des problématiques multiphysiques : l'utilisateur sélectionne les équations nécessaires à la description de son application (en modifiant à son gré les termes des équations retenues), puis choisit de résoudre simultanément (couplage fort) ou l'un après l'autre (couplage faible) les différents processus. La résolution des équations se fait en régime stationnaire ou transitoire par la méthode des éléments finis. Le choix du solveur et du préconditionneur et des paramètres de convergence se fait en fonction du type de problèmes (linéaire / non linéaire ; statique / dynamique).

Dans le cadre de ce projet, nous avons regardé les modèles physiques disponibles pour décrire la mécanique des structures, l'écoulement des fluides, les transferts de chaleur. Ces modèles peuvent être couplés en introduisant des relations complémentaires entre les variations mécaniques, hydrauliques et thermiques (Freeman et al, 2008). Les modèles non disponibles peuvent en théorie être implémentés par l'utilisateur.

En mécanique, COMSOL propose des modèles élastiques linéaires (isotrope, orthotrope), et élastoplastique (avec critère de plasticité de type Von Mises). Il semble accepter difficilement des modèles de comportement avec des surfaces de charge présentant des singularités (comme celle de Mohr-Coulomb qui présente des points anguleux) pour des raisons liées à la résolution numérique des équations. La simulation des transferts de chaleur se fait par conduction, convection et radiation.

En ce qui concerne les écoulements, COMSOL inclut les équations de Navier-Stokes (pour les fluides incompressibles) ; les équations de Brinkman (pour décrire les écoulements rapides dans les milieux poreux) ; la loi de Darcy (pour

décrire les écoulements lents dans les milieux poreux); les équations de Richards (pour les écoulements dans les milieux à saturation variable). Les équations d'écoulement peuvent être posées et résolues pour un ou plusieurs fluides (Bjornara et Aker, 2008).

COMSOL ne se limite pas à la modélisation des milieux poreux. Le comportement des fractures peut également être pris en compte. Cela est réalisé après la définition de contacts auxquels on associe un modèle de comportement élasto-plastique.

L'annexe G détaille la modélisation du scénario 2 à l'aide de ce logiciel.

5.2.5.2 SIMULATION ANALYTIQUE

En seconde approche, nous avons utilisé une simulation analytique développée en collaboration avec Arts et Métiers Paris-Tech (Radilla, 2010). Nous avons mené une comparaison des deux approches, non détaillée ici mais présentée en annexe G, qui permet de vérifier la pertinence des résultats obtenus avec les modèles précédents, en montrant que les débits obtenus sont similaires.

5.3 SCENARIOS DE FUITES EN SITUATION NORMALE

Les principaux scénarios de fuite dont l'impact est recherché en conditions normales sont au nombre de trois. Ils sont présentés en Figure 30 avec leurs phénomènes impactants.

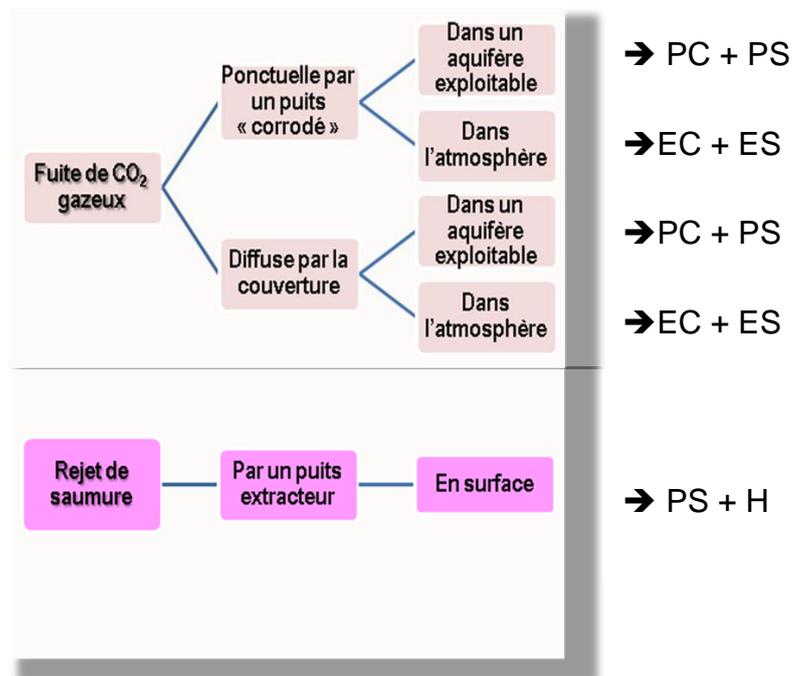


Figure 30. Scénarios de fuite de CO₂ et de rejet de saumure en conditions normales et phénomènes impactants (à droite)

Légende : EC = Emanation lente de CO₂ en surface, EM = Emission massive de CO₂ à l'air libre, ES = Emanation lente d'impuretés en surface, PC = Pollution par le CO₂, PS = Pollution par les substances annexes

↳ Le scénario n°1 concerne les fuites ponctuelles le long d'un puits (d'injection ou de surveillance) après son abandon et son colmatage. En effet, comme explicité au chapitre 3, il est attendu que le ciment et les tubages aciers se corrodent au cours du temps sous l'effet de l'agressivité du CO₂ dissous. Les fuites se produiront dans la cimentation annulaire extérieure, à l'extrados du tubage ou au niveau de l'interface microannulaire (espace vide de entre la cimentation et le tubage ou le terrain naturel).

↳ Le scénario n°2 traite des fuites diffuses de CO₂ qui pourraient se produire dans la couverture réputée imperméable à la verticale du stockage géologique.

↳ Le scénario n°3 concerne les rejets ponctuels de saumure qui pourraient s'avérer nécessaires afin de pallier la surpression engendrée dans le réservoir par l'injection de CO₂. Il est ainsi prévu, dans certaines simulations d'injection, de réaliser des « puits extracteurs de saumure » afin de dissiper une partie de la surpression engendrée par un fort débit d'injection. De tels puits seraient implantés à proximité de chaque puits injecteur de CO₂. Pendant toute la phase d'injection – voire plusieurs années après selon la durée de relaxation de la surpression engendrée - ils déborderont un volume de saumure du même ordre de grandeur que le celui du CO₂ injecté (au rapport des masses volumiques près).

5.3.1 SCENARIO N°1 : FUITES PONCTUELLES DE CO₂ PAR UN PUIT COLMATE EN CONDITIONS NORMALES

Ce cas de figure correspond à un ancien puits d'injection ou de surveillance abandonné, positionné au droit du stockage de CO₂ supercritique. Comme déjà illustré au chapitre 3, le CO₂ pourrait alors se propager vers la surface à travers le ciment dégradé soit au sein du tubage interne, soit préférentiellement dans l'espace annulaire situé à l'extrados du tubage le plus externe (Figure 31).

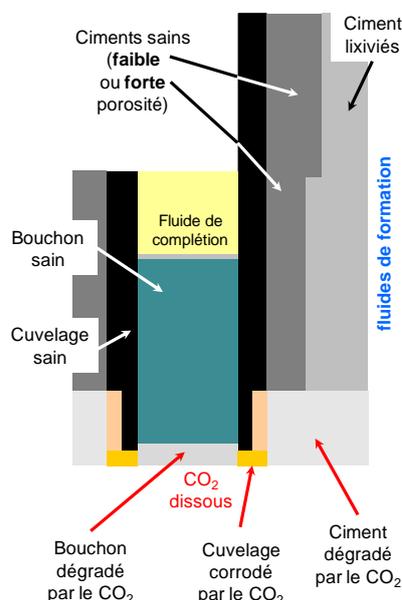


Figure 31. Schématisation des dégradations affectant le puits d'injection pendant et après la phase d'injection de CO₂ (Thoraval, 2009)

5.3.1.1 SIMULATION DE FUITE PAR UN Puits D'INJECTION ABANDONNE

Nous avons ici considéré la seule migration à travers le ciment dégradé, et non aux interfaces avec la roche ou avec le tubage. Le débit a été simulé pour un puits de 1500 m de profondeur, foré en 300 mm de diamètre, équipé en 250 mm et comportant un unique tubage en acier, cimenté à l'extrados sur une épaisseur de 1" (soit 2,54 cm). Par ailleurs, le puits est positionné au droit de la zone de surpression maximale liée à l'injection de CO₂.

Le chemin de fuite est simulé dans la cimentation annulaire dont la perméabilité, à l'état dégradé, atteint 10⁻¹¹ m². Le débit de fuite obtenu est alors de 300 kg_{CO2}/an, soit environ 10⁻⁵ kg/s.

A l'échelle de la période de référence de 100 ans, le déstockage total serait ainsi de l'ordre de 30 t_{CO2}. Cette valeur est négligeable vis-à-vis de la quantité de CO₂ injecté et ne serait pas de nature à remettre en cause l'intégrité du stockage.

Il convient cependant de noter que le puits simulé ici est simplifiée à l'extrême car il ne comporte qu'un seul tubage métallique sur toute sa hauteur.

Ce calcul simplifié fournit toutefois un ordre de grandeur du débit de fuite attendu le long d'une colonne de ciment dégradée : il ne saurait être représentatif d'un véritable puits d'injection de CO₂ dont la coupe technique comporte plusieurs tubages emboîtés et cimentés à l'intrados et à l'extrados.

Une telle modélisation, beaucoup plus complexe, est en cours de réalisation à l'INERIS avec d'autres partenaires.

Dans la littérature, il existe encore peu d'autres simulations permettant de la comparer. LeNeveu (2007) a estimé un débit de 1,4 10⁻⁵ kg/s, donc très similaire, en contexte pétrolier. Plus récemment, Giraud (2010)⁴⁸ qui a simulé les fuites de CO₂ à travers la gaine de ciment d'un puits d'injection après son colmatage : il s'agit d'un ancien puits pétrolier qui comporte trois tubages et 3 gaines de ciment. L'un des résultats de cette simulation montre le débit de CO₂ attendu lorsque la perméabilité du ciment, suite à sa dégradation dans le temps, augmente d'environ un ordre de grandeur (Figure 32).

Ce débit atteint alors 200 kg_{CO2}/an et décroît pendant un millier d'années jusqu'à environ 50 kg_{CO2}/an. Cela correspond à une masse totale de CO₂ déstocké de l'ordre de 0,1 kt (soit 0,002‰ de la masse stockée).

L'ordre de grandeur des débits de fuite ainsi constatés dans la littérature sont donc comparables à celui que nous avons obtenu par simulation sur la base d'un puits à tubage et cimentation simples.

⁴⁸ Des discussions avec la société Oxand, sur la base de résultats non encore publiés, montrent que des ordres de grandeurs similaires sont obtenus pour une fuite le long d'autres types de puits, l'émergence à la surface n'ayant lieu qu'après un laps de temps nécessaire à la dégradation progressive des ciments (et pouvant atteindre plusieurs centaines d'années) ; cependant, une première étude probabiliste montre que d'autres valeurs de débits de fuite plus élevées peuvent également être obtenus –avec des probabilités d'occurrence qui son cependant faibles *a priori* : ce point demeure à approfondir.

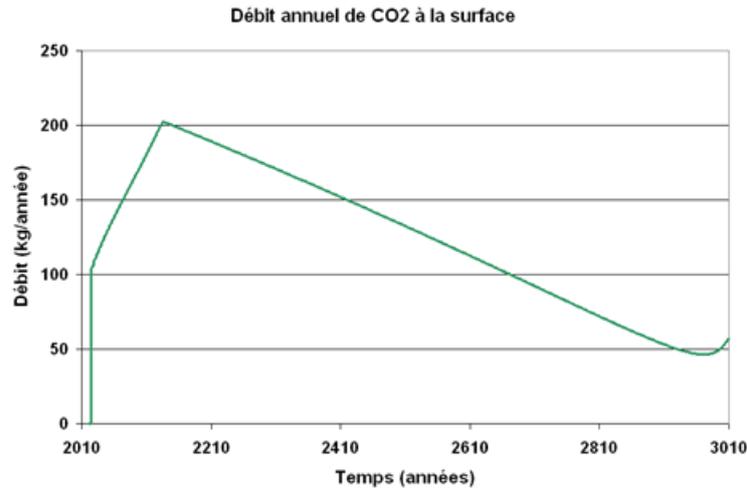


Figure 32. Simulation de fuite de CO₂ à travers la gaine de ciment d'un puits d'injection colmaté (Giraud, 2010)

5.3.1.2 CAS DU PUIITS FUYARD D'IN SALAH

Un autre retour d'expériences est celui du site algérien d'In Salah où le puits d'observation⁴⁹ KB-5 situé à 1,3 km du puits d'injection KB-502 a été atteint par la panache de CO₂ (Ringrose et al., 2009). Après avoir injecté 2,5 Mt_{CO2}, une fuite est apparue au puits KB-5, probablement en raison de l'existence d'une faille profonde qui a guidé la panache de CO₂. Après traitement de la tête de ce puits, il subsiste une petite fuite de quelques dizaines à une centaine de kg_{CO2}/an. Cette valeur vient conforter l'ordre de grandeur des résultats de modélisation exposés précédemment.

5.3.1.3 CONCLUSION SUR LES DEBITS DU SCENARIO 1

Ce premier scénario de fuite permet de mettre en évidence les faits suivants :

- un puits d'injection de CO₂, abandonné et colmaté selon la méthode en vigueur en exploitation pétrolière, peut représenter une source de fuite non négligeable de l'ordre de 10⁻⁵ kg/s, soit quelques centaines de kg_{CO2}/an, en fonction de la perméabilité du ciment dégradé.
C'est ce débit qui sera considéré dans ce qui suit.
- un puits de surveillance, non colmaté, situé à environ 1 km du puits d'injection peut émettre à un débit du même ordre ou légèrement inférieur (de quelques dizaines à une centaine de kg_{CO2}/an), comme le montre le retour d'expérience du site de In Salah ;
- un ancien puits abandonné, correctement colmaté et situé à plusieurs km du puits d'injection ne devrait avoir qu'un débit de fuite négligeable (de l'ordre du kg_{CO2}/an) s'il est atteint par la panache de CO₂ supercritique ;

⁴⁹ Il ne s'agit pas d'un puits colmaté mais d'un puits ouvert et en fonctionnement.

5.3.2 SCENARIO N°2 : FUTES DIFFUSES DE CO₂ A TRAVERS LA COUVERTURE EN CONDITIONS NORMALES

Les calculs ont été effectués avec le code COMSOL en mode biphasique (présence d'eau et de CO₂) ainsi que par simulation analytique, en considérant une couverture argileuse imperméable et un recouvrement calcaire perméable⁵⁰.

Dans le jeu de données de référence, les premières fuites surviennent en surface plus de 1000 ans après le début de l'injection. Cela signifie que, dans ce scénario, aucun débit de fuite à travers la couverture n'est attendu pendant la période de référence. A la fin de cette période, le front de CO₂ qui a commencé à migrer au sein de la couverture se stabilise du fait qu'il n'est plus soumis à un différentiel de pression (advection) : il se peut que d'autres phénomènes entrent alors en jeu, notamment liés au différentiel de concentration (diffusion) ou de densité (convection), mais l'ordre de grandeur des durées de transfert nécessaires serait *a priori* supérieur.

Au final, comme indiqué en annexe G, le débit de fuite modélisé à travers une couverture de 100 m d'épaisseur et de 10⁻¹⁷ m² de perméabilité est de l'ordre de 0,4 kg/an/m² pour une surpression d'injection de 1 MPa, soit un total de 0,12 kg/s pour la zone d'influence supposée couvrir 10 km². Ce débit est négligeable à l'échelle d'un site de stockage moyen et ne remet pas en cause l'intérêt et l'objectif du stockage (impact « global ») – ce qui n'empêche qu'il faut tout de même en apprécier « l'impact local » potentiel sur l'homme et l'environnement, par exemple en cas d'une migration vers un aquifère susjacent.

Précisons qu'il s'agit d'un débit plutôt pessimiste, étant donné que si la perméabilité était de 10⁻¹⁸ m² au lieu de 10⁻¹⁷ m², le débit pourrait être environ 1000 fois plus faible (voir annexe G) – à condition toutefois qu'on demeure dans des « conditions normales », c'est-à-dire que la couverture soit homogène et sans fissuration.

5.3.3 SCENARIO N°3 : REJET PONCTUEL DE SAUMURE PAR UN Puits EXTRACTEUR EN CONDITIONS NORMALES

Ce scénario de fuite n'a pas fait l'objet d'une simulation mathématique et nous avons supposé en première approche que le volume de saumure à extraire sera du même ordre de grandeur que le volume de CO₂ supercritique injecté, à la différence de densité près.

Ainsi, l'injection de 1 Mt/an de CO₂ supercritique dont la masse volumique est de 647 kg/m³ équivaut à un volume injecté de 1,55 Mm³/an. Une approche très simple, négligeant la cinétique ainsi que compressibilité des fluides et des roches, montre que pour évacuer la surpression un rejet de saumure serait de 1,55 à 1,85 Mt/an, selon sa masse volumique, soit à un débit de l'ordre de 50 l/s. Un rejet de cet ordre pourrait perdurer pendant toute la période de référence, ce qui représentera au final une centaine(s) de Mm³ de saumure. La question se pose alors de leur devenir en surface tant sur le plan quantitatif que qualitatif. On rappelle que, sur la base du Tableau 7, il est possible de fournir quelques

⁵⁰ dont l'épaisseur varie inversement à celle de la couverture (soit de 1100 à 1450 m), puisque la profondeur du toit du réservoir reste constante et égale à 1500 m

caractéristiques physico-chimiques de ce type de saumure (assimilée à un fluide thermominéral profond pauvre en CO₂). Les points importants à noter sont :

- une salinité forte, généralement comprise entre 35 et 320 g/l, essentiellement représentée par du chlorure de sodium ;
- la présence de fer et de manganèse ainsi que de certains éléments mineurs comme Li, Sr, Ba, Br, Cs, F, B et SiO₂ dont la concentration peut dépasser (parfois nettement) 10 mg/l ;
- la présence de radionucléides (uranium) à des concentrations pouvant atteindre quelques dixièmes de µg/l ;
- la présence potentielle de produits organiques à des concentrations de plusieurs dizaines de mg/l (phénols, BTEX, formates, acétates).

Les scénarios relatifs au rejets de saumure n'ont pas fait l'objet d'une étude des impacts sanitaires et environnementaux.

5.4 SCENARIOS DE FUITES EN CONDITIONS ALTEREES

Les scénarios en conditions altérées représentent les cas où certains des paramètres du stockage ne possèderaient pas les valeurs prises en compte dans la phase de conception du projet (Figure 33).

Sur le plan quantitatif, cela pourra être :

- une épaisseur localement plus faible de la couverture ;
- une perméabilité plus forte de la couverture due à un changement de faciès (passage latéral de l'argile à de la marne, du silt voire du sable) ;
- une vitesse d'écoulement de l'aquifère salin profond ou une vitesse de propagation du panache de CO₂ plus forte que celle attendue⁵¹ ;
- l'induction d'une surpression supérieure à la valeur modélisée suite à une injectivité plus faible de la roche réservoir.

Sur le plan qualitatif, il pourra s'agir de :

- une présence plus importante d'impuretés dans le CO₂ injecté ;
- une mise en solution à forte concentration d'éléments toxiques dans la saumure enrichie en CO₂.
- la mise en évidence d'une faille insoupçonnée ou l'ouverture d'une faille considérée comme colmatée⁵² ;

L'INERIS mène actuellement une réflexion spécifique pour définir de manière complète et structurée l'ensemble des scénarios d'évolution altérée, en incluant également les conditions de nature accidentelle.

Cependant, il est possible de sélectionner des scénarios représentatifs de fuite en conditions altérées de la manière suivante (voir Figure 33) :

⁵¹ Scénario actuel du stockage de Sleipner en Norvège

⁵² Cas d'In Salah en Algérie (mais la faille ne traverse pas la couverture et n'atteint pas la surface).

- le scénario n°4 considère un puits en fonctionnement, c'est-à-dire demeuré ouvert, externe au site de stockage de CO₂, qui serait atteint par le panache de CO₂ supercritique ; il pourra s'agir d'un puits d'extraction d'hydrocarbures, d'un forage géothermique profond, voire d'un puits de surveillance du site de stockage de CO₂ ;
- le scénario n°5 concerne l'atteinte d'une faille majeure à plusieurs kilomètres de distance du puits injecteur ; il devra s'agir d'une faille ouverte depuis la surface jusqu'au réservoir de stockage ;
- le scénario n°6, plus complexe, concerne des fuites de saumure potentiellement contaminée de manière primaire (présence d'impuretés au sein du fluide injecté) ou secondaire (dissolution d'éléments-traces d'origine profonde) ; pour engendrer des risques en surface, cette saumure doit ressortir soit par un puits abandonné (scénario 6a), soit par un puits extracteur (scénario 6b) soit encore par une faille majeure (scénario 6c).

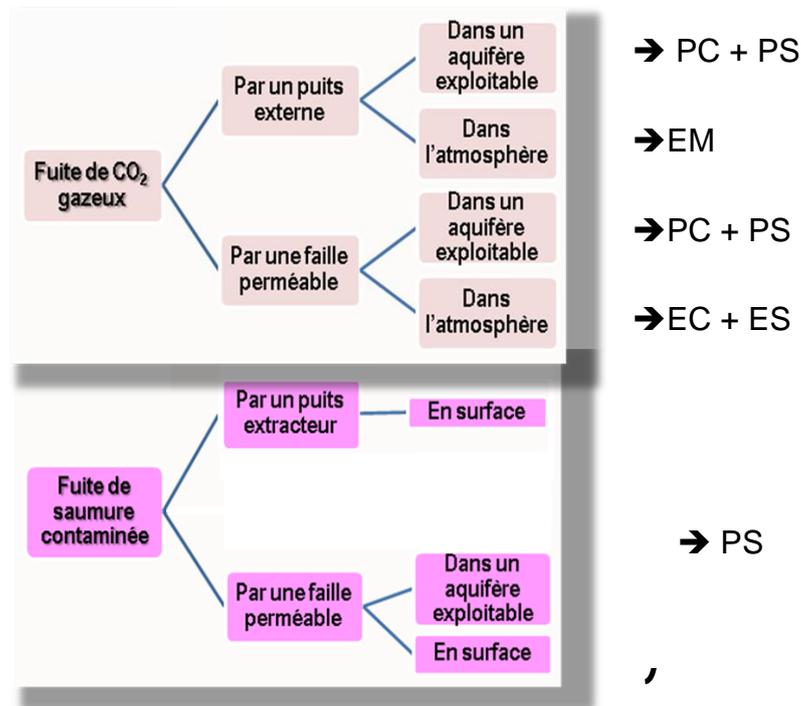


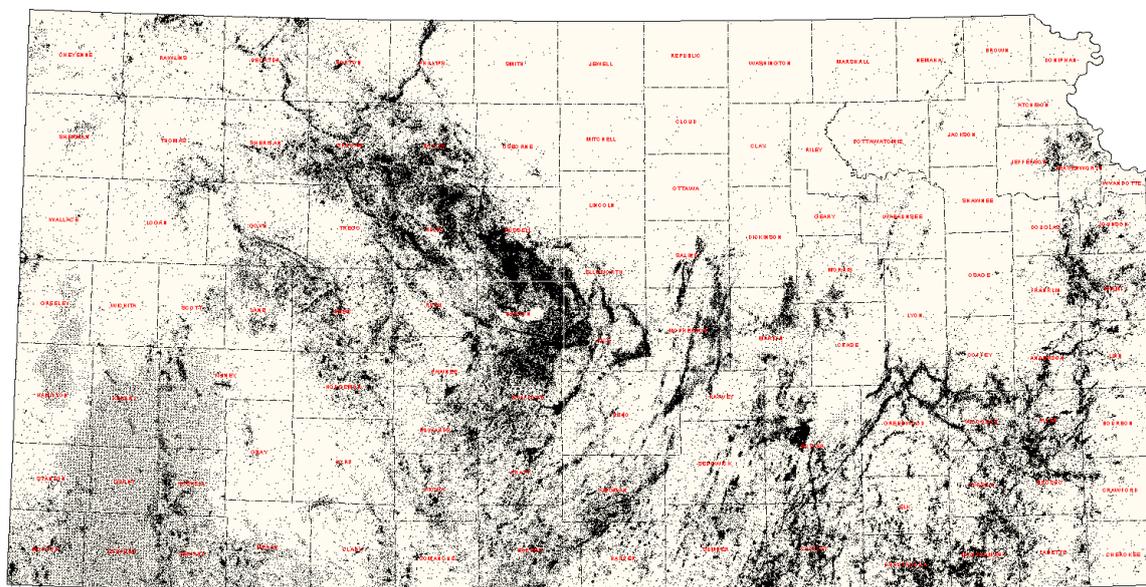
Figure 33. Scénarios de fuite de CO₂ et de saumure en conditions altérées et phénomènes impactants (à droite)

Légende : EC = Emanation lente de CO₂ en surface , EM = Emission massive de CO₂ à l'air libre, ES = Emanation lente d'impuretés en surface, PC = Pollution par le CO₂, PS = Pollution par les substances annexes

5.4.1 SCENARIO N°4 : FUITE PONCTUELLE DE CO₂ PAR UN Puits EXTERIEUR AU STOCKAGE EN CONDITIONS ALTEREES

Ce cas de figure correspond à un puits en activité, n'appartenant pas au site de stockage géologique, qui atteindrait le même réservoir que celui où est stocké le CO₂ et qui se trouverait donc impacté par le panache de CO₂ supercritique. Il peut s'agir par exemple d'un puits pétrolier ou d'un forage géothermique.

Ainsi dans certaines régions où de nombreux puits d'extraction d'hydrocarbures ont été forés, le stockage géologique de CO₂ dans les gisements déplétés serait une opération particulièrement risquée. Les cas du Kansas (USA) ou de l'Alberta (CND), où respectivement 330 000 et 350 000 puits d'exploitation d'hydrocarbures ont été forés, sont emblématiques (Figure 34).



This map shows the distribution of over 330,000 oil and gas wells in Kansas. Well locations include active, abandoned and all other wells that are in the Conservation Divisions RBDMS. This data is still under development and subject to change.

0 10 20 30 40 50 Miles



Kansas Corporation Commission
Utilities Division, GIS Support
23 June 1999

Figure 34. Localisation des puits d'extraction d'hydrocarbures du Kansas
(<http://www.kcc.state.ks.us/maps/ogstate.htm>)

En France, plus modestement, la production d'hydrocarbures demeure concentrée dans les bassins d'Aquitaine et de Paris, où 458 puits de pétrole et 70 puits de gaz répartis sur 71 gisements sont actuellement en cours d'exploitation (Réf. : http://www.developpement-durable.gouv.fr/energie/petrole/textes/se_pet.htm).

Ainsi, il existe dans le bassin parisien, des puits atteignant les aquifères salins profonds du Dogger ou du Trias qui sont tous deux des candidats pour un stockage géologique de CO₂ :

- le Dogger est généralement exploité pour la géothermie ; il existe ainsi une quinzaine de « doublets géothermiques⁵³ » captant cet aquifère pour le chauffage collectif dans la banlieue parisienne ;
- le Trias est plutôt exploité pour les hydrocarbures, principalement dans l'est de la région parisienne et en Champagne (voir projet PICOREF).

Le transfert du CO₂ jusqu'à ces puits éloignés peut résulter de circulations préférentielles par déplacement du fluide porteur (saumure), par le phénomène de

⁵³ Couple de forages captant un gîte géothermique : l'un des forages récupère la saumure profonde chaude et l'autre la réinjecte après son passage à travers un échangeur de chaleur.

« wormholing » autour du puits d'injection ou encore par le biais de failles préexistantes (voire créées par la surpression induite par l'injection).

Le premier de ces chemins de transfert est actuellement à l'œuvre à Sleipner où le panache de CO₂ se trouve déjà à 4 km de distance du puits injecteur après seulement 10 ans d'injection en continu. Cette propagation rapide du CO₂ risque de menacer d'anciens puits d'exploitation d'hydrocarbures, abandonnés et colmatés : c'est un scénario de ce type qui a été étudié par Meyer et al. (2009).

Le second de ces chemins est le « wormholing », représenté par le développement de chemins préférentiels de transfert dans certaines directions de l'espace, appelées « trous de vers » ou « wormholes » (Figure 35)⁵⁴. Dans le cas d'un réservoir de stockage profond de CO₂, il est possible que ce type de phénomène se produise suite à l'injection de CO₂ supercritique, notamment en contexte carbonaté.

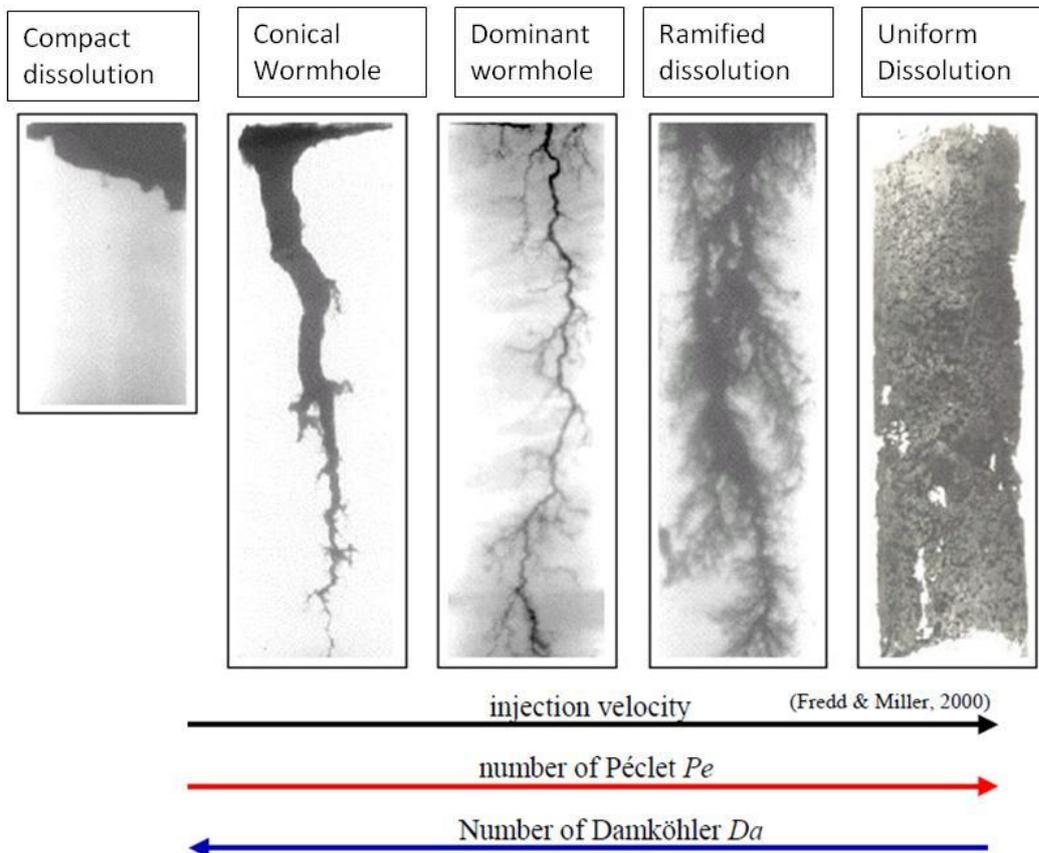


Figure 35. Conditions de développement de « wormholes » dû à l'injection d'acide sous pression dans un puits (Quintard, 2005)

Le troisième chemin de transfert (par failles) a été mis en évidence à In Salah (Algérie). L'injection de CO₂ y a concerné trois puits dont le puits KB-502 où elle a débuté en avril 2005. Au puits d'observation KB-5, l'inspection réalisée en août 2006 a été normale mais celle de juin 2007 a mis en évidence une fuite au niveau

⁵⁴ Ce processus est plus connu dans l'exploitation pétrolière, où il est artificiellement mis en œuvre afin d'améliorer la productivité d'un puits : pour ce faire, on injecte de l'acide sous pression et les « wormholes » obtenus favorisent la migration du pétrole jusqu'au puits (Cohen, 2008).

de la tête de puits (Ringrose et al., 2009). Un gaz traceur (perfluorocarbone) a été injecté avec le CO₂ en juin 2007 et détecté au puits KB-5 en mars 2008. Compte tenu de la distance qui sépare ces deux puits (1,3 km), la rapidité d'apparition de cette fuite (de l'ordre de 4 m/jour) suggère que le panache de CO₂ injecté a rencontré un cheminement préférentiel qui l'a guidé vers le puits d'observation KB-5 : la vitesse de transfert est en effet supérieure au triple de celle attendue par modélisation d'un panache homogène, isotrope et cylindrique. Bien qu'aucune faille n'ait été mise en évidence lors de la campagne de caractérisation du site, les soupçons se sont portés sur l'existence d'une faille profonde non identifiée : la modélisation du réservoir a alors montré que la courbe de restitution obtenue avec le gaz traceur était compatible avec un couloir faillé de perméabilité 1-4 Darcy, correspondant à une faille en limite de résolution sismique. Une nouvelle campagne de prospection, réalisée à une échelle plus fine, a effectivement montré l'existence d'une faille orientée dans l'axe des deux puits (Figure 36).

L'importance de la fuite ainsi engendrée n'a pas été mentionnée mais elle a nécessité la réparation immédiate d'une pièce de la tête du puits fuyard (Ringrose et al., 2009). On notera que, malgré cette réparation, ce puits fuit encore légèrement, ce qui est probablement l'indication d'une pression de CO₂ importante dans le réservoir à cet endroit et/ou d'une mauvaise conception de cet ouvrage qui ne semble pas avoir été prévu pour y résister.

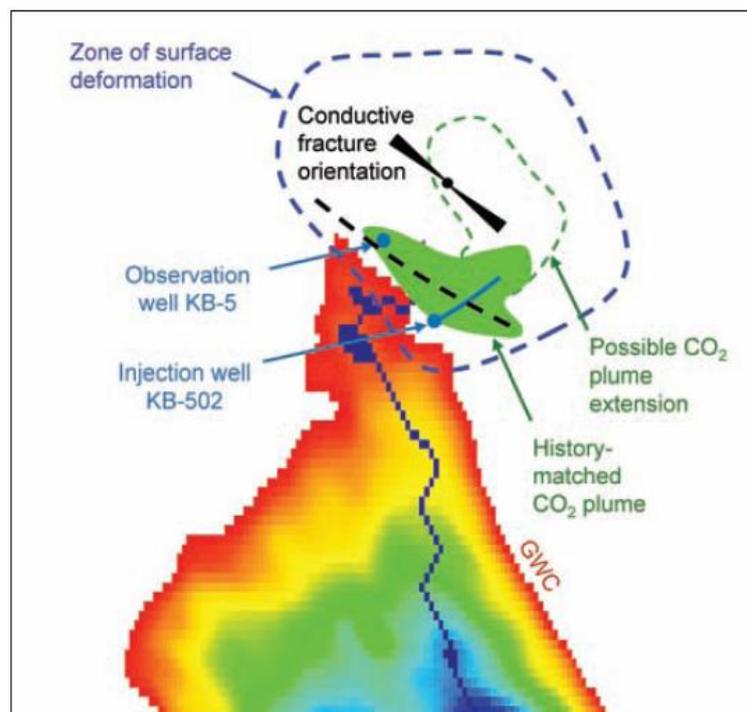


Figure 36. Propagation du panache de CO₂ le long d'une faille profonde (tracée en pointillés) à In Salah (Ringrose et al., 2010)

Il est possible d'effectuer une simulation simple de la fuite le long du puits en situation altérée, en considérant un écoulement laminaire et monophasique de CO₂ au sein d'une colonne de puits initialement vide, avec les paramètres suivants :

INERIS DRS-10-100887-12619A

- rayon du puits : 0,10 m
- profondeur du puits : 1500 m (une quantité infinie de CO₂ supercritique est supposée disponible ; la masse volumique à cette profondeur est de 647 kg/m³)
- viscosité moyenne du CO₂ gazeux : 1,45 10⁻⁵ Pa.s

Comme l'on peut s'y attendre, le débit de CO₂ estimé en sortie d'un tel puits ouvert est très important, de l'ordre de 10 kg/s c'est-à-dire comparable au débit d'injection. Toutefois, les conditions choisies ici sont particulièrement pénalisantes, car : i) d'une part certains phénomènes thermodynamiques complexes liés au changement d'état du CO₂ le long du puits ont été négligés, et il est vraisemblable que de l'eau sera également présente, limitant ainsi le rôle moteur de la gravité ; ii) d'autre part le débit sera vraisemblablement limité en profondeur par les nécessaires cheminements avant l'atteinte du puits (migration à travers la roche, cheminement par un « wormhole » ou par une faille). Nous retiendrons donc dans ce qui suit un flux de l'ordre de grandeur de 1 kg/s.

Cette valeur peut être comparée à celles que l'on trouve dans la littérature. Dans son article consacré aux fuites de puits dans un secteur pétrolier, donc contenant de nombreux puits abandonnés, Nordbotten et al. (2009) étudient la migration vers plusieurs aquifères successifs situés au-dessus d'un site de stockage. Sur l'un des cas présentés, on peut déduire que la valeur moyenne de fuite par un puits sur 30 ans d'exploitation varie de 1g/s à 10 kg/s, selon l'aquifère considéré.

Par ailleurs, Gouveia (2006) a observé un geyser de CO₂ qui a été accidentellement créé en perforant par forage un réservoir naturel de CO₂ à 800 m de profondeur, puis en abandonnant le puits non-scélé (Crystal Geyser en Utah) : le débit moyen observé est d'environ 10 tonnes/an, ou 350 g/s, soit du même ordre de grandeur que celui que nous avons considéré.⁵⁵

5.4.2 SCENARIO N°5 : FUTES PONCTUELLES DE CO₂ PAR UNE FAILLE EN CONDITIONS ALTEREES

Pour qu'une fuite de CO₂ se propage le long d'une faille jusqu'à atteindre la surface, il doit s'agir d'une faille d'importance majeure, ouverte sur plusieurs kilomètres de profondeur. Ce type de failles est notamment à l'origine des remontées d'eaux thermominérales profondes, localement exploitées pour l'embouteillage des eaux dites « minérales ». Lorsque de telles failles existent, elles sont généralement bien connues et cartographiées et il est fort improbable qu'un site de stockage géologique de CO₂ soit implanté à proximité.

En revanche, leur densité peut être telle dans certains secteurs qu'il est difficile de se trouver à moins de quelques kilomètres de l'une d'entre elles. Ceci est particulièrement le cas dans les zones fortement tectonisées comme l'avant-pays pyrénéen mais également dans une zone tectoniquement calme comme le Bassin parisien (Figure 37). L'exemple du projet (abandonné à ce jour) de stockage géologique de CO₂ dans le gisement d'huile dépleted de Saint-Martin-de-Bossenay montre ainsi l'existence de failles majeures, traversant le réservoir et la couverture pour aboutir en surface, à proximité même du réservoir visé (Figure 38).

⁵⁵ Notons que le phénomène prend la forme d'un geyser intermittent, du fait des processus thermodynamiques le long du puits et des réactions de dissolution-exsolution du CO₂ dans l'eau.

Comme les sites de stockage géologique de CO₂ seront implantés à une distance raisonnable de telles failles majeures, le scénario développé ci-après sera peu probable. Il n'est cependant pas impossible, étant donné que notre connaissance du milieu souterrain ne peut être qu'imparfaite, et le retour d'expérience récent montre que différentes situations altérées peuvent en effet être invoquées : une migration latérale du panache de CO₂ plus rapide que prévu (ou n'ayant pas exactement la forme prévue, comme cela a pu se passer à Sleipner) ; la présence d'une faille non détectée comme à In Salah ; ou la prolongation, suite à un événement sismique, d'une faille initialement moins importante.

De même, si l'on prend en compte la « durée de vie » du CO₂ supercritique dans l'aquifère qui est de l'ordre du millier d'années, il n'est pas impossible qu'une succession de processus provoque la propagation à longue distance du CO₂ via une faille, ou qu'une succession de cheminements de migrations horizontales et verticales puisse amener le CO₂ jusqu'en surface (par exemple à In Salah, une faille ou un couloir faillé a amené le CO₂ jusqu'à un puits le long duquel il est remonté).

Nous avons choisi une représentation théorique extrêmement simplifiée d'une faille sous la forme de deux plans parallèles ayant une ouverture h . Les calculs ont été effectués en écoulement biphasique (présence d'eau et de CO₂) en intégrant la loi de Darcy sur toute la hauteur de la faille, et en tenant compte de la variabilité de la viscosité dynamique et de la densité du CO₂.

La faille est représentée sous la forme d'une fracture unique et verticale de 1500 m de profondeur, de 0,1 mm d'ouverture de la fracture et dont la trace en surface mesure 1000 m de longueur.

La simulation de fuite basée sur le jeu de données de référence fournit un temps d'arrivée en surface de quelques jours et un débit de fuite de l'ordre de 10^{-1} kg/s.

Le paramètre le plus sensible étant l'ouverture de la faille, il faut souligner que ce scénario est particulièrement défavorable car, dans la réalité, le débit de fuite sera fortement contrôlé par les zones d'étranglement à faible ouverture (loi du minimum).

La masse de CO₂ potentiellement déstocké pendant la période de référence le long d'une fracture d'importance kilométrique est faible avec le jeu de données de référence puisqu'elle n'atteint que 0,01‰ de la masse stockée.

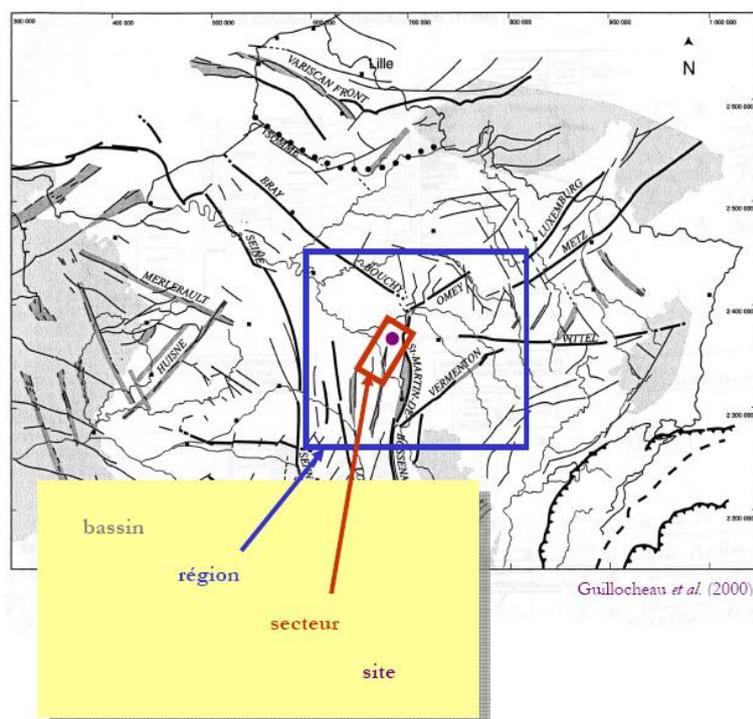


Figure 37. Localisation du site de Saint-Martin-de-Bossenay par rapport aux accidents tectoniques majeurs du Bassin parisien (PICOREF, 2005)

Dans la littérature, il existe encore peu d'autres simulations permettant de la comparer. Bouc et al (2010) ont estimé un débit de l'ordre de 0,02 kg/s/km, soit cinq fois plus faible. Les hypothèses sont cependant différentes : faille plus large, perméabilité de 10^{-13} m^2 pour le milieu qui comble la faille, donnant un temps d'arrivée en surface plus long.

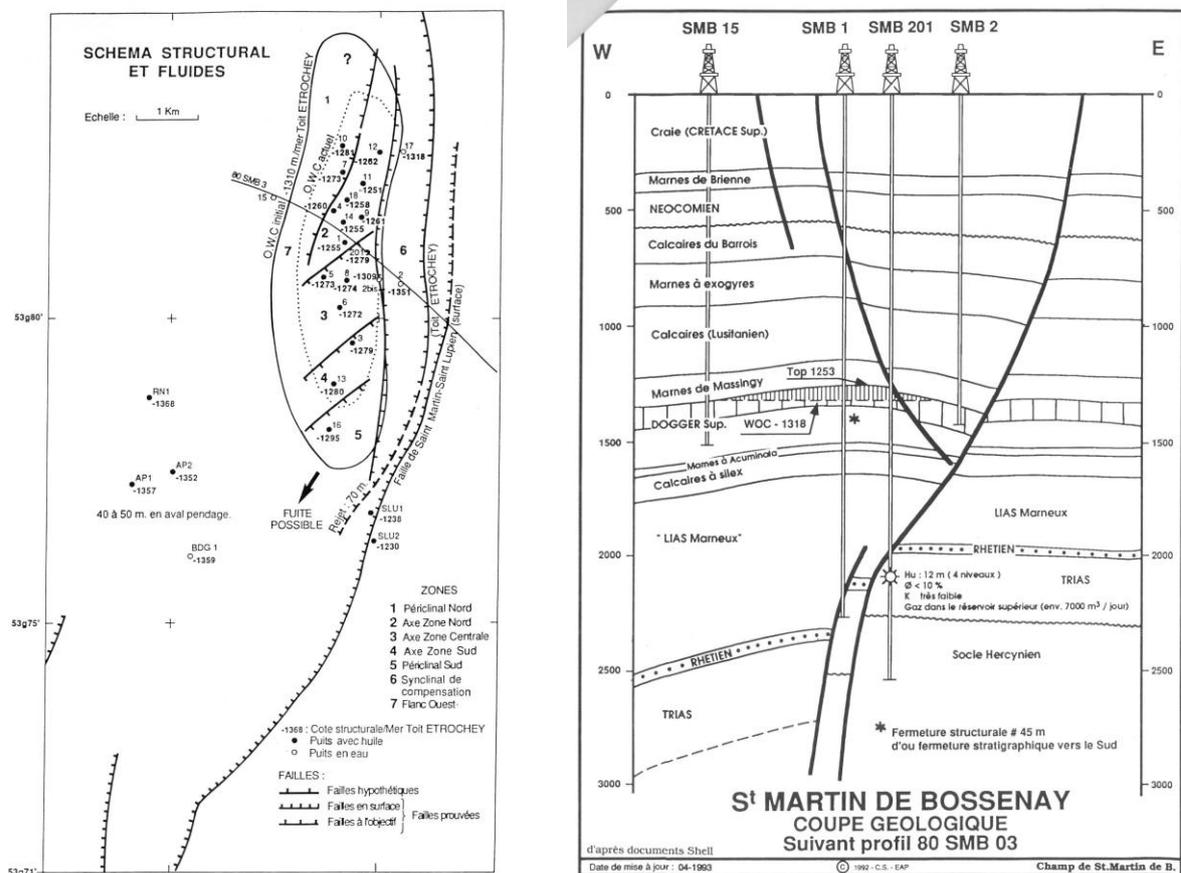


Figure 38. Plan et coupe du site de Saint-Martin-de-Bossenay (PICOREF, 2005)

5.4.3 SCENARIO N°6 : FUITES PONCTUELLES DE SAUMURE CONTAMINEE EN CONDITIONS ALTEREES

En l'absence d'analyses disponibles de saumures contaminées par la dissolution du CO₂, on prendra en compte le cas de leurs analogues naturels représentés par des fluides thermominéraux riches en CO₂. Le Tableau 7 indique que la salinité de ces fluides varie de 5 à 320 g/l et que les principales substances présentes en solution ou sous forme complexée sont :

- du fer (1100 mg/l) et du manganèse (22 mg/l)
- du plomb (jusqu'à 20 µg/l)
- de l'uranium (jusqu'à 1 mg/l)
- des terres rares (jusqu'à 200 µg/l)
- de la matière organique (jusqu'à 700 mg/l)

On précise ci-après les conditions de ces scénarios relatifs aux rejets de saumure, mais ils n'ont pas fait l'objet d'une étude des impacts sanitaires et environnementaux.

5.4.3.1 SCENARIO N°6A : PAR UN PUIITS EXTRACTEUR OUVERT

Ce cas de figure correspond au scénario n°3 avec comme seule différence la présence de saumure contaminée par du CO₂ et/ou des impuretés injectées avec le CO₂ ou encore par des éléments-traces remobilisés dans le réservoir. On rappelle qu'une injection de 1 Mt/an de CO₂ supercritique devrait engendrer un rejet de saumure de 1,55 Mm³/an.

5.4.3.2 SCENARIO N°6B : PAR UNE FAILLE

Comme dans le cas d'une faille atteinte par le panache de CO₂, nous avons modélisé une faille verticale formée par deux plans parallèles entre eux, d'ouverture faible (0,1mm dans le jeu de données de référence), sans remplissage.

Il s'agit donc d'une faille similaire à celle du scénario 5 qui serait atteinte par la surpression induite par l'injection en limite de la zone d'influence : il pourrait en résulter un écoulement en surface de saumure renfermant du CO₂ dissous, donc potentiellement riche en ETM. Il s'agit ici d'un écoulement monophasique de saumure dans une faille verticale assimilée à une fracture plane d'ouverture constante au sein de laquelle s'applique la loi de Darcy :

$$\frac{Q_{eau}}{A} = -\frac{K}{\mu_{eau}} \left(\frac{dP}{dz} + \rho_{eau} g \right)$$

avec Q = débit de saumure (assimilé à un débit d'eau), A = aire de la fracture, K = perméabilité équivalente de la fracture, μ = viscosité de la saumure (assimilée à celle de l'eau), P = surpression engendrée par l'injection de CO₂, z = hauteur de la fracture et ρ = masse volumique de la saumure.

Nous obtenons ensuite le débit massique Q_m par la loi de Poiseuille :

$$\frac{Q_{m,eau}}{W} = \rho_{eau} \frac{h^3}{12\mu_{eau}} \frac{\Delta P}{z_1}$$

avec h = ouverture de la fracture, W = longueur de la fracture, z = hauteur de la fracture.

Il ressort que ce débit (très théorique) est proportionnel à la surpression et au cube de l'ouverture de la fracture alors que le temps d'apparition d'une fuite en surface est nul puisqu'il s'agit d'un écoulement monophasique entre deux plans parallèles⁵⁶. Nous avons considéré qu'il cessait à la fin de la période de référence.

Les premiers résultats montrent que la fuite de saumure serait de l'ordre de 0,1 kg/s de saumure par kilomètre de longueur de faille, ce qui correspond à un épanchement de quelques kt/an.

Ces éléments ne sont toutefois pas repris dans la suite, car les scénarios relatifs à la saumure n'ont pas fait l'objet d'une étude des impacts.

⁵⁶ autrement dit, la fracture étant initialement remplie de saumure, l'épanchement de saumure en surface se produit instantanément après l'injection.

6. HIERARCHISATION DES IMPACTS SANITAIRES LIES AUX FUITES DE FLUIDES

6.1 DEMARCHE GLOBALE ET CHOIX DES SUBSTANCES

Comme souligné au chapitre 3, il existe peu de références bibliographiques traitant des impacts sanitaires et environnementaux à long terme des fuites de CO₂ et d'impuretés en direction de la surface. Notamment, les références traitant de ce sujet depuis les causes jusqu'aux impacts sont peu nombreuses. La section 3.2 précise l'ensemble de la démarche d'analyse adoptée, avec notamment la définition du modèle conceptuel suivi (cf. 3.2.3) et des scénarios de fuite, qui ont ensuite été détaillés au chapitre précédent. Dans le présent chapitre est déclinée la fin de la démarche, c'est-à-dire l'analyse des impacts sur les cibles.

Comme indiqué précédemment, l'approche est conforme à l'état de l'art à la fois pour les méthodes d'analyse des risques (par exemple sur des systèmes industriels), pour la démarche d'évaluation des risques pour l'environnement, ainsi que pour l'évaluation des risques sanitaires.

En termes de choix de substances, il a été tenu compte : 1°) de l'existence de valeurs réglementaires de gestion dans l'air ambiant et dans les eaux souterraines, et 2°) des données disponibles concernant les impuretés dans les gaz d'émissions de différents secteurs industriels ou procédés, de leur potentiel toxique au regard des enjeux considérés. Les substances étudiées ci-après sont :

- parmi les métaux et métalloïdes : l'arsenic, le cadmium, le chrome, le mercure, le nickel, le plomb, le sélénium ;
- parmi les substances organiques : le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)peryène, indéno(1,2,3,cd)pyrène, naphtalène).

Nous considérerons chaque substance annexe de manière indépendante, en négligeant la sommation potentielle des effets, ce qui n'est pas une hypothèse conservatoire mais est justifié dans le cas d'une hiérarchisation des impacts potentiels.⁵⁷

6.2 IMPACT SANITAIRE DES EMISSIONS DE FLUIDES PROFONDS VERS LES COMPARTIMENTS SUS-JACENTS

6.2.1 DEMARCHE POUR L'IMPACT SANITAIRE

Comme précisé au chapitre 3, au regard de fuites potentielles de substances annexes (qu'elles proviennent du captage du CO₂ ou de remobilisations au sein

⁵⁷ Pour rappel, dans le cadre classique d'une évaluation des risques sanitaires, le cumul des risques liés à différentes substances à effets sans seuil (cancérogènes notamment) est possible ; en ce qui concerne les substances à effet à seuil, il peut être réalisé le cumul des risques pour les substances ayant le même type d'effet, le même organe cible et des mécanismes d'action similaires. Cependant dans le cadre de la présente étude, l'approche considérant les substances étudiées isolément est cohérente avec la démarche IEM d'interprétation de l'état des milieux citée en section 6.2.1).

de la roche-réservoir), le schéma conceptuel met en évidence plusieurs voies d'exposition humaine. Dans le cadre d'une première approche, nous avons retenu les principales voies d'exposition suivantes :

- La voie « ingestion d'eau » issue de captages privés d'eau souterraine ;
- La voie « inhalation de substances organiques volatiles ou semi-volatiles » dans l'air ambiant intérieur (habitation) au droit d'une faille ou à proximité immédiate d'un puits (injection, surveillance) d'où émanerait du CO₂.

Nota : La voie d'inhalation dans l'air ambiant extérieur au droit d'une faille ou à proximité immédiate d'un ouvrage n'a été considérée que pour le CO₂ lui-même.

D'autres usages domestiques de l'eau issue des puits privés n'ont pas été traités comme, par exemple, l'arrosage de végétaux potagers qui engendre une voie potentielle d'exposition via l'ingestion de végétaux potentiellement contaminés ou via l'inhalation de vapeur d'eau contaminée, ou encore l'abreuvement d'animaux (volailles, lapins) destinés à la consommation humaine. Les voies d'exposition liées à l'usage des eaux de surface n'ont pas non plus été considérées dans cette première approche. Enfin, l'impact environnemental sur ces mêmes eaux de surface dans le bassin versant de la zone du stockage pourrait être traité mais n'a pas été quantifié dans la présente étude.

Comme explicité au 3.2.2, la démarche suivie a consisté à comparer les concentrations modélisées dans les milieux d'exposition avec les valeurs réglementant en France la qualité des milieux environnementaux, c'est-à-dire une concentration critique : il s'agit de valeurs de gestion réglementaires⁵⁸ et d'objectifs de qualité des milieux en vigueur :

- les limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux conditionnées, reprises dans l'article R1321-2 du Code de la Santé Publique (CSP) modifié par l'article 1^e du décret n°2007-49). Par défaut, elles seront utilisées pour tout usage de ces eaux : une eau potable est réputée saine pour la consommation humaine et pour tous les autres usages domestiques ou assimilés. Les valeurs sont présentées en Annexe D ;
- les valeurs réglementaires dans l'air ambiant extérieur qui sont issues de décrets codifiés dans le Code de l'Environnement, notamment dans l'article R 221-1 qui fixe les différentes limites de qualité. Cet article est modifié par

⁵⁸ Il serait également envisageable de considérer comme concentration critique l'état naturel de l'environnement ou les concentrations moyennes mesurées dans les sites témoin (eaux souterraines, milieu habité) – cette approche *a priori* plus pénalisante ne sera pas suivie ici. Dans le cadre des démarches mises en place en février 2007 par le ministère en charge de l'écologie pour la gestion des sites et sols pollués – et notamment la démarche d'Interprétation de l'Etat des Milieux (IEM), les textes du 8 février 2007 préconisent que « l'état naturel de l'environnement et les valeurs de gestion réglementaires en vigueur deviennent les références premières pour l'appréciation des risques et la gestion ». Toutefois, des modalités sont également prévues en cas de non-existence de valeurs réglementaires de gestion (cf. <http://www.sites-pollues.ecologie.gouv.fr>).

le décret 2007-1449 du 12 octobre 2007 relatif à la qualité de l'air modifiant le Code de l'Environnement (partie réglementaire). Il n'existe pas à ce jour de valeur réglementaire pour la gestion de la qualité de l'air intérieur en France. Toutefois, afin de répondre aux objectifs du Plan National Santé Environnement (PNSE), dans le cadre de l'action prioritaire visant notamment à « mieux connaître les déterminants de la qualité de l'air intérieur », l'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET) s'est autosaisie en 2004 afin d'élaborer des valeurs guides pour la qualité de l'air intérieur. Mais actuellement, seules des valeurs guides pour le formaldéhyde, le monoxyde de carbone, le benzène, le trichloroéthylène, le naphthalène et le tétrachloroéthylène ont été mises en place ; ces dernières n'ont pas de statut réglementaire. L'annexe D présente ces valeurs.

Ces valeurs de gestion réglementaires mises en place par les pouvoirs publics correspondent au niveau du risque accepté pour l'ensemble de la population française – et correspondent notamment aux approches mises en place en février 2007 par le ministère en charge de l'écologie (MEDAD, 2007) pour la gestion des sites et sols pollués. Précisons toutefois que le respect de ces valeurs n'est pas nécessairement jugé suffisant si on montre qu'une dégradation des milieux a lieu du fait de l'activité étudiée, par comparaison à l'état des milieux naturels.

En ce qui concerne le milieu d'exposition eau, chaque aquifère ayant ses propres caractéristiques, le choix de valeurs de concentrations naturelles spécifiques ou le choix de valeurs « génériques » n'apparaît pas approprié. Cela a conduit, dans la suite de l'étude à suivre uniquement comme approche, la comparaison à des valeurs de gestion réglementaires en vigueur. Dans le cadre d'une approche prudente les valeurs de gestion retenues dans le cas de l'eau issue de puits privés (scénario de consommation humaine ou autres usages domestiques), sont les limites de qualité issues de l'Annexe 1 du décret du 11/01/2007 - article R1321-2 du CSP qui définit la conformité de l'eau destinée à la consommation humaine⁵⁹.

A titre informatif, dans le cadre de la Directive Cadre Eau (DCE⁶⁰) pour le bon état des eaux souterraines d'ici 2015, les concentrations pour l'arsenic, le cadmium, le mercure total et le plomb sont identiques aux concentrations présentées dans l'annexe 1 précitée relative aux limites de qualité issues de l'Annexe 1 du décret du 11/01/2007 - article R1321-2 du CSP définissant la conformité de l'eau destinée à la consommation humaine.

En ce qui concerne le milieu d'exposition air, les concentrations critiques retenues sont celles issues de décrets codifiés dans le Code de l'Environnement, notamment dans l'article R 221-1 qui fixe les différentes limites de qualité. Cet article est modifié par le décret 2007-1449 du 12 octobre 2007 relatif à la qualité de l'air modifiant le Code de l'Environnement (partie réglementaire). Il n'existe pas

⁵⁹ à l'exclusion des eaux conditionnées, c'est-à-dire mises en bouteilles (eaux de source, eaux minérales) l'arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines

⁶⁰ arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines

à ce jour de valeur réglementaire pour la gestion de la qualité de l'air intérieur en France. Toutefois, afin de répondre aux objectifs du Plan National Santé Environnement (PNSE), dans le cadre de l'action prioritaire visant notamment à « mieux connaître les déterminants de la qualité de l'air intérieur », l'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET) s'est autosaisie en 2004 afin d'élaborer des valeurs guides pour la qualité de l'air intérieur (VGAI). Mais actuellement, seules des valeurs guides pour le formaldéhyde, le monoxyde de carbone, le benzène, le trichloroéthylène, le naphthalène, le tétrachloroéthylène ont été proposées sans toutefois avoir de statut réglementaire.

Cependant, dans le cadre de la présente étude, les VGAI long terme de l'AFSSET ont été retenues pour les substances suivantes :

- le naphthalène sur la base d'effets à seuil pour une durée d'exposition supérieure à un an ;
- le benzène sur la base d'effets sans seuil, pour une durée d'exposition « vie entière », correspondant à un excès de risque⁶¹ de 10^{-5} ;
- le trichloroéthylène sur la base d'effets sans seuil, pour une durée d'exposition « vie entière », correspondant à un excès de risque de 10^{-5} .

Pour le tétrachloroéthylène, la valeur guide dans l'air de l'Organisation Mondiale de la santé (OMS) basée sur des effets autres que cancérigènes, pour une exposition annuelle a été retenue. Il est à souligner que cette valeur guide de l'OMS correspond également à la VGAI long terme de l'AFSSET sur la base d'effets à seuil pour une durée d'exposition supérieure à un an.

Les valeurs des différents paramètres retenus dans la démarche sont présentées en annexes :

- l'annexe C présente des informations relatives à l'évaluation de la toxicité des substances ;
- l'annexe D liste les valeurs réglementaires de gestion et les valeurs toxicologiques de référence ;
- l'annexe E propose quelques concentrations observées dans l'air ambiant intérieur et extérieur issues de la littérature.

6.2.2 IMPACT SANITAIRE DES EMISSIONS DE CO₂ ET D'IMPURETES DANS LES AQUIFERES SUS-JACENTS

6.2.2.1 MIGRATIONS DU CO₂ VERS LES AQUIFERES

L'impact des fuites de CO₂ (et des impuretés qui l'accompagnent) vers un aquifère sus-jacent d'eau douce est étudié, en prenant en compte le premier niveau aquifère susceptible d'être exploité au-dessus du réservoir de stockage pour un usage « Alimentation en Eau Potable » (AEP) : dans le cas du Bassin parisien, il pourrait par exemple s'agir de l'aquifère de l'Albien.

⁶¹ soit un cas de cancer supplémentaire sur 100 000 personnes exposées durant leur vie entière.

Ce travail représente une estimation majorante du transfert des impuretés vers la surface car il considère que ce niveau aquifère concentre toutes les impuretés présentes dans le CO₂ et en réalise l'« extraction ».

Le facteur qui gouverne la dégradation de la qualité de l'aquifère est alors la dilution de ce flux de CO₂ entrant, c'est-à-dire le rapport (appelé « ratio de dilution ») entre l'écoulement de la nappe considérée et le flux de CO₂ provoqué par les scénarios de transfert envisagés.

Pour caractériser cet aquifère cible, les paramètres hydrodynamiques suivants sont utilisés⁶² :

- une perméabilité moyenne à l'eau k de 10^{-5} m/s (correspondant à une perméabilité intrinsèque de 1 Darcy) ;
- une épaisseur e de 30 m ;
- un gradient hydraulique i de 1‰.

L'application de la loi de Darcy fournit une vitesse d'écoulement de l'eau de cet aquifère de 0,3 m/an. Le débit de cet aquifère à la traversée de la zone d'influence est donc de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ m³/s.

La dilution minimale au sein de l'aquifère supérieur sera réalisée pour une nappe de même direction d'écoulement que le panache de CO₂ (c'est-à-dire que l'aquifère salin profond). Nous avons choisi, au sein de cette zone d'influence, une élongation du panache de CO₂ d'un facteur 2 à 3, soit une largeur de 2 km pour une longueur de 5 km, correspondant à une superficie de 10 km².

Ainsi, dans cette première approche, nous avons considéré que les flux de fuite, se dilueraient sur cette superficie, qu'il s'agisse de fuites diffuses par la couverture, de fuites linéaires le long d'une faille ou de fuites ponctuelles par des puits.

Il n'existe pas de concentration critique pour le CO₂ dans l'eau, dans la mesure où il n'y a pas d'effet toxique direct. Nous avons estimé que le CO₂ de la fuite se dissout dans l'aquifère jusqu'à saturation (1500 mg/l) et qu'il peut alors migrer vers les compartiments sus-jacents où un impact est possible.

Quel que soit le jeu de paramètres hydrodynamiques considéré pour cet aquifère, l'impact potentiel est :

- faible pour le scénario 1 (fuite d'un puits colmaté) où la dilution estimée du CO₂ ne permet pas d'atteindre la saturation ;
- fort pour le scénario 4, et dans une moindre mesure pour les scénarios 2 et 5, où le CO₂ sera susceptible de saturer l'aquifère puis de migrer vers la surface ; il pourra éventuellement créer une nouvelle accumulation de CO₂ dans un autre compartiment sus-jacent.

Ainsi, si les débits de fuite sont importants, une remontée du CO₂ jusqu'à la surface est possible, malgré sa dissolution partielle dans les aquifères traversés.

Ces calculs sont utilisés dans la section suivante, notamment en Figure 39 où sont représentés les ratios de dilution pour ces scénarios : pour un scénario donné, plus ce ratio de dilution est élevé, plus l'impact attendu est faible.

⁶² Les aquifères supérieurs, notamment ceux exploités pour l'AEP, disposent généralement de meilleures caractéristiques hydrodynamiques, permettant ainsi une dilution plus forte.

6.2.2.2 MIGRATION DES IMPURETES VERS LES AQUIFERES

Une première étape, réalisée dans l'étude EUREKA et détaillée en annexe B, a consisté en une étude spécifique des données relatives à la présence de substances potentiellement polluantes dans les fumées captées. En l'absence de données publiquement disponibles sur la sortie des installations de captage de CO₂, des données relatives à la production d'électricité, avec leurs différents combustibles associés (charbon, lignite, coke de pétrole, fioul lourd HTS et TBTs) et aux installations de raffinage de pétrole ont été considérées ; les résultats sont résumés en annexe F, comportant notamment les ratios massiques des impuretés.

Il est important de rappeler que les données concernant les impuretés sont issues des émissions de fumées et ne tiennent pas compte des procédés de captage du CO₂ qui pourraient avoir un effet « purificateur » et conduire ainsi à des ratios plus faibles. Pour l'approche préliminaire réalisée ici, nous considérons donc l'hypothèse majorante selon laquelle les impuretés émises dans les fumées sont intégralement injectées avec le CO₂. Cependant, ces calculs n'intègrent pas non plus le risque de remobilisation d'impuretés d'origine secondaire issues de la roche-réservoir (cf. section 4.3.1).

Nous avons retenu comme « substances traceurs » des métaux et métalloïdes ainsi que des hydrocarbures aromatiques polycycliques, pour lesquels une limite de qualité définissant la conformité de l'eau destinée à la consommation humaine (annexe 1 du décret du 11/01/2007 - article R1321-2 du CSP)⁶³ est disponible : l'arsenic, le cadmium, le chrome, le mercure, le nickel, le plomb, le sélénium et, parmi les substances organiques, des hydrocarbures aromatiques polycycliques comme le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(ghi)pérylène et l'indéno(1,2,3,cd)pyrène (cf. annexes A, B et D).

Conformément à l'approche développée précédemment, un débit critique au regard des limites de qualité précitée est tout d'abord calculé pour chaque « substance traceur » (ou somme de substances dans le cas de certains HAP⁶⁴) : il s'agit du débit maximum admissible dans l'aquifère, étant donné la dilution qui aura lieu dans ce dernier. Ce débit critique peut ensuite être converti, soit en débit critique en CO₂ (étant donné la concentration de substances « annexes » dans le CO₂ qui le transporte), soit en « taux de dilution critique » pour le CO₂ dans la nappe – qui est exprimé ici comme un ratio massique : plus ce taux de dilution critique en CO₂ est élevé pour une substance donnée, plus son débit critique est faible, c'est-à-dire que l'impact sanitaire potentiel est fort (et alors le débit de cette substance, bien que faible, pourra induire un impact sanitaire).

Il faut préciser que, faute d'informations, nous avons considéré de manière majorante que toutes les impuretés restaient au sein du CO₂ alors qu'elles pourraient être retenues par les roches sus-jacentes au réservoir agissant comme un massif filtrant (notamment les roches de la couverture).

⁶³ à l'exclusion des eaux conditionnées, c'est-à-dire des eaux de source et des eaux minérales.

⁶⁴ En effet, outre la limite de qualité proposée pour le benzo(a)pyrène, une limite de qualité est proposée pour la somme des 4 HAP suivants : benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène et indéno-(1,2,3,cd)pyrène. Cependant, il est à souligner que pour la limite de qualité des 4 HAP, les données issues des émissions (cf. annexes) ne caractérisant que 3 de ces HAP, nous avons assimilé en première approche les données de ces 3 HAP disponibles à celles des 4 HAP nécessaires au regard de la limite de qualité proposée..

Nous avons réalisé le calcul pour chaque type de production et chaque nature de combustible (cf. annexe F), puis « le pire cas » a été retenu (c'est-à-dire le taux de dilution critique maximum).

Sur ces bases, la Figure 39 illustre le taux de dilution critique à appliquer au CO₂ pour chaque impureté (il s'agit des 9 barres bleues du bas de la figure) : si ce taux de dilution est atteint ou dépassé, alors la substance considérée respecte les « critères de potabilité » et est *a priori* sans impact sanitaire. Il est précisé que l'aquifère cible considéré ici présente les caractéristiques moyennes suivantes : vitesse d'écoulement de 1m /an, épaisseur de 30 m et largeur de 2 km.

Afin de conclure notre estimation, il convient de comparer ces taux de dilution critique par impureté aux ratios massiques de dilution obtenus préalablement pour le CO₂ lui-même dans les scénarios de transfert au chapitre précédent (il s'agit des 4 barres orange du haut de la Figure 39 pour les scénarios 1, 2, 4 et 5).

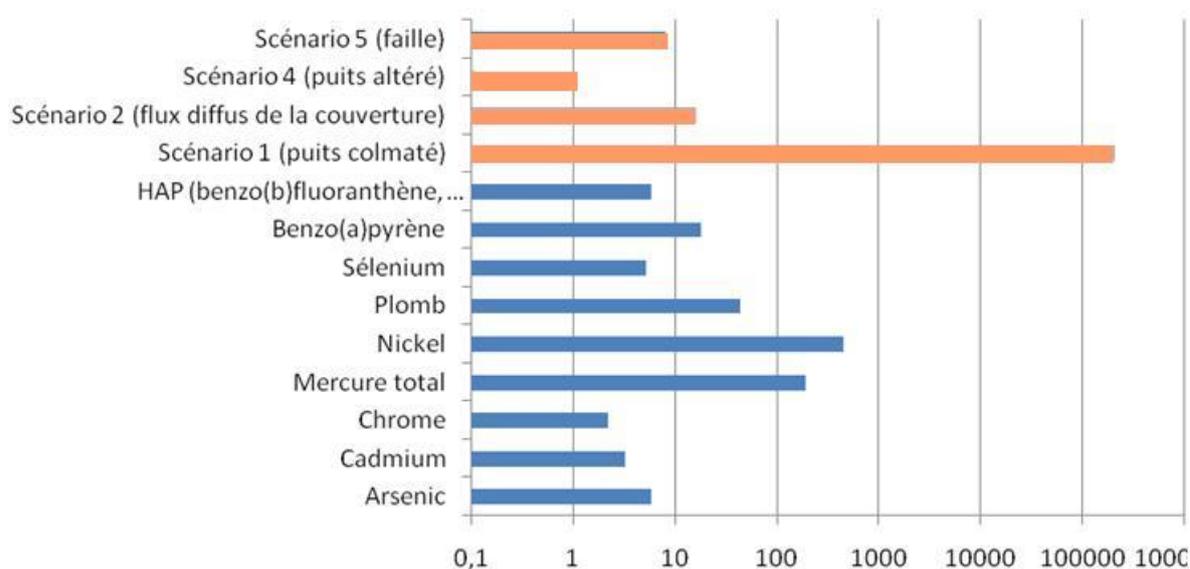


Figure 39. Taux de dilution critique (en bleu) à appliquer au fluide injecté, pour chaque impureté, afin de préserver la qualité des eaux souterraines : à comparer aux ratios massiques pour le CO₂ dans les différents scénarios de transfert (en orange)

Au regard de cette évaluation, il apparaît que les concentrations en impuretés du CO₂ n'induiront pas d'impacts sanitaires pour le scénario de type 1 (puits fermé colmaté). Nota : on suppose ici qu'il n'y a qu'un seul puits par lequel les fluides sont susceptibles de remonter.

A *contrario*, le scénario 4 (puits ouvert⁶⁵) présente un ratio de dilution très faible dans l'aquifère. Au vu de ses conditions définies comme très pénalisantes au départ et du flux élevé de CO₂ qu'il induit, les concentrations de toutes les impuretés sélectionnées sont potentiellement susceptibles de dépasser les valeurs de gestion et d'induire des impacts sanitaires dans cette première approche qu'il conviendra d'évaluer plus finement.

⁶⁵ Rappelons qu'il s'agit d'un scénario en conditions altérées.

Dans une moindre mesure, pour les scénarios 5 (faille) et 2 (flux diffus à travers la couverture), certaines impuretés (plomb, nickel, mercure, benzo(a)pyrène) peuvent potentiellement présenter des impacts sanitaires. On rappelle que les flux considérés pour ces deux scénarios ont ici été estimés avec des hypothèses fortement majorantes.

La présence de failles, tout comme l'état des puits, constituent donc des paramètres très importants à considérer. Ils peuvent présenter une menace potentielle, d'autant plus qu'ils peuvent évoluer au cours du temps : dégradation chimique pour le puits, rejeu ou dissolution pour une faille.

Note : le cas des impuretés transportées par la saumure (scénarios 3 et 6) n'a pas été traité ici.

En ce qui concerne les substances étudiées, le nickel montre le taux de dilution critique le plus important : les risques de pollution des eaux souterraines liés aux émissions de nickel en tant qu'impureté dans le fluide injecté se feront sentir jusqu'à une dilution importante du CO₂ - et en particulier supérieure à celle engendrée par les scénarios 2, 4 et 5.

Il ne s'agit pas ici d'une évaluation complète du risque, mais pour ces substances, il sera nécessaire d'étudier et d'évaluer de manière plus précise les impacts potentiels de ces scénarios, y compris le scénario de fuite diffuse à travers la couverture en situation normale. On pourra notamment affiner l'étude de la sensibilité ou de l'incertitude de ces scénarios par rapport à l'incertitude sur les données d'entrée : teneurs en impuretés et transferts dans l'environnement (perméabilité de la couverture ou des ciments, largeur des failles, vitesse d'écoulement dans l'aquifère cible, etc.)

6.2.3 IMPACT SANITAIRE DES EMISSIONS DE CO₂ ET D'IMPURETES VERS LE COMPARTIMENT ATMOSPHERIQUE

6.2.3.1 MIGRATION DU CO₂ VERS LA SURFACE

La teneur en CO₂ du fluide injecté sera comprise dans une gamme allant de 60% à 99% selon le procédé de captage, l'origine des fumées et la rentabilité économique demandée. Nous considérerons ici que les premiers symptômes de l'intoxication pour l'homme par le CO₂ correspondent à une « concentration critique » de 3 à 5% dans l'air (cf. annexe A), 5% étant la valeur actuellement recommandée par le Ministère en charge de l'Ecologie comme seuil des effets irréversibles (SEI) dans le cas d'une étude des scénarios accidentels. On en déduit que si le fluide injecté conserve sa composition tout au long du chemin de fuite et qu'il rejoint l'air respiré par l'homme, il faut qu'il soit dilué d'au moins 20 fois⁶⁶ dans l'air pour éviter tout symptôme de toxicité aiguë : le seuil de dilution critique est donc ici de 20.

A partir de cette configuration, deux situations d'exposition sont à étudier pour l'étude des impacts sanitaires pour l'homme, à savoir à l'air libre et en milieu confiné.

⁶⁶ le rapport est de 20 entre 99% et 5%, de même qu'entre 60% et 3%

A l'air libre, nous avons effectué des calculs préliminaires à l'aide du logiciel PHAST (version 6.4) qui est développé par la société DNV et qui est un outil régulièrement utilisé lors de l'étude des risques industriels et de la dispersion de nuages de gaz toxiques. Le logiciel PHAST est un logiciel du type intégral, c'est-à-dire dont la complexité est intermédiaire entre des calculs de dispersion de type gaussien et des logiciels tridimensionnels procédant par volumes ou éléments finis. En considérant un rejet localisé au niveau de la surface du sol, les résultats de modélisation suggèrent que la concentration critique de 10% (premiers effets létaux) sera atteinte à 10 m du lieu d'émission lorsque le débit est de l'ordre de 10 à 20 kg/s. Ce débit est supérieur aux débits estimés d'une fuite par un puits demeuré ouvert (scénario 4 en situation altérée).⁶⁷

Il conviendra de compléter ces estimations avec une étude plus approfondie, car d'une part pour des distances de l'ordre de 10 m, on atteint les limites de validité du modèle et, d'autre part, ces résultats sont très sensibles à des paramètres tels que la vitesse du fluide au niveau du rejet et sa température, ainsi que la direction du flux initial (horizontal ou vertical). Les hypothèses prises⁶⁸ pour la stabilité atmosphérique, la vitesse du vent en surface et, dans une moindre mesure, la température de l'air, ont également une influence importante.

En milieu confiné, nous considérerons ici la migration du CO₂ vers la cave d'une maison d'habitation et son accumulation potentielle, en supposant qu'à moyen ou long terme des zones d'habitation seront présentes au voisinage du site de stockage. Les impacts potentiels seront fonction à la fois du renouvellement de l'air des caves et des débits de fuite du CO₂. Dans un tel contexte, les scénarios 2, 4 et 5 sont *a priori* les plus préoccupants.

Ce scénario d'exposition sera bien entendu pertinent à proximité immédiate des sites d'injection mais également des puits de surveillance ou des éventuelles failles qui sont situés plus loin :

- l'exemple d'In Salah montre que des cheminements profonds de CO₂ peuvent resurgir dans un puits d'observation situé à plus de 1 km de distance d'un puits d'injection (voir section 5.4.1) ;
- le retour d'expérience d'Hutchinson montre que des cheminements de gaz en subsurface peuvent se produire à 11 km d'un point de migration (voir section 3.4.1).

Il est donc possible qu'il se crée des cheminements préférentiels de CO₂ (incluant ses impuretés) sur des distances horizontales de plusieurs kilomètres, sans qu'on puisse en prévoir l'emplacement ou le débit. On en déduit que dans tous les cas il conviendra de surveiller l'atmosphère des réseaux enterrés et l'ensemble des cavités du sous-sol au droit des zones de stockage comme à leur périphérie.

⁶⁷ L'ordre de grandeur de ce débit de 10 kg/s correspond à celui qu'on observerait en conditions accidentelles pour une corrosion sur une canalisation ou l'effacement d'un joint d'étanchéité (une rupture franche de canalisation présenterait des débits beaucoup plus importants).

⁶⁸ Nous avons considéré une situation *a priori* pénalisante, de type D5 : c'est-à-dire une classe de stabilité atmosphérique D et une vitesse de vent de 5 m/s.

6.2.3.2 EMISSIONS D'IMPURETES DANS LES GAZ DU SOL

L'impact des impuretés est étudié ici en considérant le taux de dilution critique nécessaire pour ne pas générer d'impact sanitaire lié à la voie d'exposition par inhalation, dans le cas d'un milieu habité confiné (cave) et dans le cas d'une migration de gaz à travers la zone non saturée (sans épuration préalable à travers un aquifère).

Au regard des données présentées en annexes B et D pour les impuretés liées aux émissions gazeuses, ont été retenues des substances pour lesquelles des valeurs guides dans l'air étaient disponibles : le benzène, le naphthalène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène⁶⁹. Dans ce cas, il s'agit de substances organiques volatiles ou semi-volatiles, et donc différentes des impuretés retenues pour l'aquifère étudié en section précédente (des métaux, des substances organiques non gazeuses).

La démarche de hiérarchisation des impacts a consisté à calculer le taux de dilution critique (en volume) pour chaque type d'impureté : il s'agit du taux de dilution minimal qu'il faut assurer, dans la cave, pour le CO₂ qui sert de vecteur de transfert, pour qu'il n'y ait pas d'impact sanitaire jugé significatif de cette substance.

Le calcul a été mené en considérant comme concentration critique la valeur guide air intérieur (VGAI long terme) de l'AFSSET pour le naphthalène, le benzène, le trichloroéthylène ou, pour le tétrachloroéthylène, la valeur guide de l'OMS (identique à la VGAI long terme de l'AFSSET). Pour chaque substance a été considérée la teneur en impureté dans le CO₂, telle que retenue et présentée au chapitre 4 (cf. annexe F pour les calculs et les résultats).

La Figure 40 illustre les résultats obtenus pour les quatre impuretés retenues. *In fine*, le taux de dilution critique obtenu pour chacune est à comparer au taux de dilution critique pour le CO₂ lui-même (soit 20, selon le calcul précisé ci-avant).

⁶⁹ L'absence de données spécifiques à certaines substances organiques volatiles ou semi-volatiles dans le rapport CITEPA (2009) (cf. annexe) a conduit à la sélection d'autres données bibliographiques.

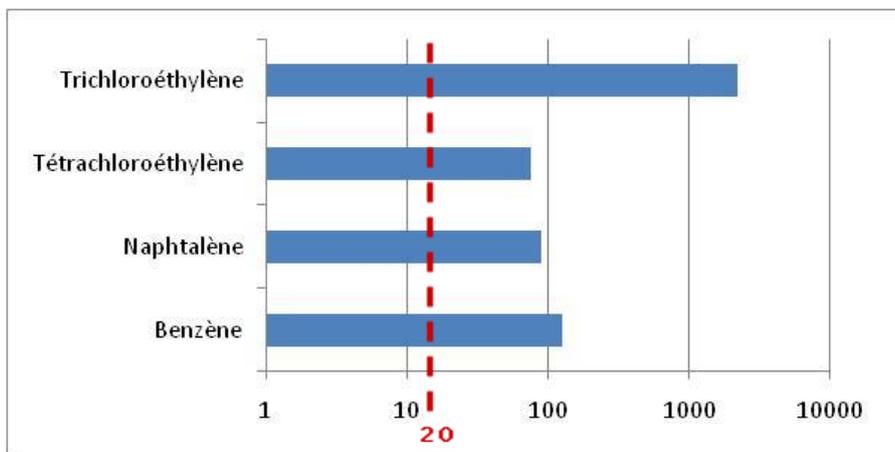


Figure 40. Taux de dilution critique dans un milieu habité confiné de type cave, à appliquer au CO₂ pour chaque impureté considérée - sur la base des valeurs guides dans l'air de l'OMS ou de l'AFSSET

On constate que les taux de dilution calculés dépassent largement (jusqu'à 2 ou 3 ordres de grandeur) le repère de 20 établi pour le CO₂ : ceci signifie que les 4 impuretés considérées, bien que présentes seulement à l'état de traces, peuvent générer des impacts sanitaires plus élevés que celui lié au CO₂ pur.⁷⁰

Il est important de rappeler que, comme pour l'étude de la contamination des aquifères, les données initiales sont issues des émissions de différentes activités ou procédés industriels, sans tenir compte des procédés de traitement du CO₂ avant injection, ni des éventuels piégeages ultérieurs dans le sous-sol : cette estimation est donc majorante et ne convient que pour une première approche de hiérarchisation des impacts sanitaires.⁷¹

6.3 SYNTHÈSE

On rappelle que cette première estimation a été réalisée avec des hypothèses majorantes, notamment pour ce qui concerne la teneur en impuretés, la non rétention de ces impuretés dans les argiles ou les failles considérées, et le

⁷⁰ Rappelons toutefois qu'il s'agit uniquement de comparaison entre substances, sur la base de valeurs-seuils (concentrations critiques), qui peuvent être établies en se rapportant, selon les substances, à des effets de natures différentes.

⁷¹ Une approche plus exigeante, mais conforme aux évolutions actuelles en matière d'évaluation des risques sanitaires, pourrait inciter à mener un deuxième calcul en prenant comme concentration critique les concentrations observées dans l'air intérieur de logements français (OQAI, 2006) (cf. annexe E), au lieu des valeurs-guides OMS et AFSSET. Ce calcul aboutirait à des taux de dilution plus grands pour chaque impureté, mais ne paraît pas nécessaire dans le cadre de notre analyse, qui est menée ici sur des bases comparatives entre substances.

maintien d'une surpression importante dans le réservoir durant plusieurs dizaines d'années.⁷²Le résultat est le suivant :

- La fuite massive de CO₂ par un puits externe demeuré ouvert présente potentiellement le plus d'impact du fait du fort débit de CO₂ susceptible de s'échapper ;
- Le flux provenant la présence d'une faille, ainsi que le flux diffus au travers de la couverture, représentent des flux potentiels de CO₂ beaucoup moins élevés mais susceptible néanmoins de générer localement des impacts ; en particulier, la localisation précise de la faille par rapport aux enjeux à protéger sera un paramètre important.
- Le scénario d'un puits colmaté mais fuyard présente peu d'impact potentiel, du moins en cas de dilution dans un aquifère et en cas de fuite par un seul puits – toutefois c'est seulement le cheminement à travers le ciment qui a été quantifié ici (et pas les migrations aux interfaces ciment-roche).
- La présence de failles, tout comme l'état des puits, constituent des paramètres très importants à considérer, d'autant plus qu'ils peuvent évoluer au cours du temps : dégradation chimique pour le puits, rejeu ou dissolution pour une faille.

Parmi les substances considérées, le plomb, le nickel et le mercure ainsi que les composés traces chlorés sont a priori les plus préoccupants : dans le cas d'une présence effective de ces substances dans le fluide injecté, il faudra évaluer de manière plus précise les scénarios de fuite potentiels. Par exemple, il est susceptible d'apparaître (pour la voie inhalation) des impacts sanitaires potentiels plus élevés d'au moins un ordre de grandeur par rapport à ceux liés au CO₂ seul - encore une fois, avec certaines hypothèses simplificatrices et majorant le risque.

Face à ces risques, l'étude d'un potentiel site devra vraisemblablement envisager la mise en place d'une approche « multi-barrières », conforme à l'état de l'art sur les sites industriels et sur les stockages de déchets. On pourra ainsi cumuler des barrières de sécurité (ou « mesures de maîtrise du risque) et envisager par exemple : i) la limitation de la teneur en impureté dès le stade du captage, ii) l'efficacité et l'intégrité de la couverture argileuse (en incluant la recherche d'éventuelles discontinuités et hétérogénéités, dont failles et puits), iii) en période d'exploitation, les vannes de sécurité, iv) lors de la fermeture du site, la complétion des puits, ainsi que l'éventuelle mise en place de bouchons et de zones filtrantes, v) la détection des fuites en surface ou dans un aquifère de contrôle. L'enjeu sera alors d'analyser, au cas par cas, l'efficacité et l'indépendance de ces barrières, mais également le maintien de cette efficacité sur le long terme.

En conclusion, ce travail montre qu'il est nécessaire de mener une évaluation de l'impact sanitaire à la fois pour le CO₂ injecté mais également pour les substances annexes qui l'accompagnent. Il conviendra également d'estimer l'impact environnemental, pour lequel le calcul quantitatif n'a pas encore été mené à bien.

⁷² Des éléments récemment entendus mais non encore publiés tendraient par exemple à suggérer que lors de l'étape de captage, la teneur en impuretés serait abattue d'un facteur 10 environ (4% à 12%) - ce qui amoindrirait certains chiffres présentés ici sans remettre en cause les conclusions.

7. CONCLUSION

L'objectif des travaux présentés dans ce rapport est de mener une analyse préliminaire des impacts potentiels du CO₂ et des substances annexes (impuretés), afin d'en proposer une première hiérarchisation. Après la présentation d'une méthode d'analyse rigoureuse, il s'agit de donner ici une première analyse des impacts et des scénarios de risque potentiels, et non d'exposer de manière exhaustive l'ensemble des scénarios possibles, ni d'aboutir à une quantification précise des scénarios retenus.

Cette première approche nous permet cependant de souligner qu'une analyse des risques plus complète devra nécessairement prendre en compte plusieurs types de substances annexes : d'une part les impuretés injectées avec le CO₂, d'autre part les éléments traces (par exemple les métaux ou des composés organiques) potentiellement remis en solution à la suite de perturbations hydrogéochimiques dues à la dissolution du CO₂ dans les saumures profondes.

L'accidentologie a été analysée dans la filière CSC ou dans des « analogues artificiels » comme les stockages souterrains d'hydrocarbures ainsi que les exploitations d'hydrocarbures ou de géothermie profonde – cependant l'analogie de comportement de ces analogues artificiels trouve ses limites dans le fait que le fluide exploité est différent et ne se trouve pas à l'état supercritique. A ce stade, force est de constater le faible retour d'expérience de la filière CSC dont le plus ancien site de stockage date de 1996, alors que la durée de vie d'un site de stockage géologique de CO₂ se compte en centaines voir en milliers d'années. Il conviendrait donc de favoriser la collecte d'informations sur tous types d'incidents rencontrés par les opérateurs dès les sites démonstrateurs – en incluant les insuffisances des dispositifs de surveillance ou des modélisations numériques.

Les aléas en phase d'exploitation vont essentiellement intéresser le puits d'injection et le réservoir en champ dit « proche-puits ». L'injection d'environ un million de tonnes de CO₂ par an dans un réservoir souterrain produira un certain nombre d'impacts de nature hydraulique ou mécanique : surpression importante, modification éventuelle des écoulements, déformation du réservoir. La sollicitation (voire réactivation) de failles est également possible, mais nous n'avons pas cherché ici à quantifier ce mécanisme.

En phase de stockage à long terme, des processus hydrogéochimiques verront le jour, non seulement au niveau du puits (corrosion ou altération des ciments) mais surtout au sein du réservoir : mise en solution d'éléments traces, modification de la porosité, modification éventuelle des propriétés mécaniques de la roche.

Nous avons plus particulièrement cherché à estimer le risque de perturbation géochimique d'un aquifère salin profond en réponse à l'injection de CO₂, en nous appuyant notamment sur l'analyse des analogues naturels que sont les roches-réservoirs profondes renfermant des fluides naturels riches en CO₂. On constate ainsi que le CO₂ joue un rôle significatif dans la mise en solution de certains éléments-traces potentiellement toxiques (éléments trace métalliques ETM, actinides, micropolluants organiques).

Peu de références bibliographiques considèrent les scénarios dans leur globalité, depuis les causes jusqu'aux impacts, et aucune ne tente de hiérarchiser l'ensemble des scénarios possibles. Cette lacune devra être comblée lors du dépôt des dossiers administratifs pour un futur site. A la fois l'évolution normale et l'évolution altérée du stockage seront à considérer dans l'analyse des risques potentiels. Les conditions altérées correspondent aux cas où certains des paramètres du stockage ne possèderaient pas les valeurs prises en compte dans la phase de conception du projet : il peut s'agir de paramètres quantitatifs (couverture plus perméable que prévu, écoulement plus rapide dans un aquifère, surpression plus importante suite à l'injection,...) ou qualitatifs : atteinte d'une faille non détectée, événement sismique, défaut dans la cimentation, etc.

Les phénomènes qui, a priori, semblent les plus préoccupants lorsqu'on évoque le maillon « stockage » de la filière CSC, concernent les scénarios de fuite : outre les effets toxiques pour l'homme et pour l'environnement, ils sont susceptibles d'avoir un impact sur l'effet de serre et sur les autres ressources potentiellement exploitables. C'est donc sur ces risques de fuite que l'accent a été mis dans la présente étude, notamment par des scénarios qui ont été représentés à l'aide d'un outil graphique de type « arbre des causes ». Nous avons ensuite sélectionné six scénarios parmi les plus probables ou les plus impactants : puits abandonné et colmaté, flux diffus par la couverture, puits altéré ou demeuré ouvert, faille perméable, et enfin puits extracteur en conditions normales et altérées.

Dans une approche semi-générique, quatre de ces scénarios ont ensuite été quantifiés à l'aide de modèles numériques, afin d'obtenir une première approche de leur impact sanitaire et environnemental. Pour ce faire, nous avons estimé les transferts du CO₂ et des impuretés « primaires » qu'il est susceptible de contenir, avant de les comparer à des valeurs de gestion réglementaires dans les eaux souterraines et dans l'air. En première approche, ces quantifications ont été réalisées sur la base d'hypothèses simplificatrices et majorantes. On en déduit que :

- Le scénario d'un puits colmaté mais fuyard est fort probable, mais présente peu d'impact potentiel (sauf éventuellement à son voisinage immédiat). Avec les hypothèses prises dans notre étude, la fuite le long d'une faille représente un flux potentiel de CO₂ qui est plus préoccupant.
- A condition que la surpression soit importante durant une longue durée, un flux diffus de migration à travers la couverture serait susceptible de contaminer un aquifère, car il est susceptible de concerner une large zone. Cela suppose toutefois que la teneur en impuretés injectées soit importante, et qu'il n'y ait pas d'absorption de ces impuretés par les argiles de la couverture.
- La fuite massive par un puits externe, mal colmaté ou demeuré ouvert, présente potentiellement le plus d'impact du fait du fort débit de CO₂ susceptible de s'échapper ; ce scénario est toutefois peu probable a priori et dépendra des situations particulières.

Parmi les substances considérées, les plus préoccupantes semblent être le plomb, le nickel et le mercure – pour les impacts dans les aquifères – ainsi que les composés traces chlorés – pour les impacts sanitaires par inhalation, pour lesquels ces substances, selon certaines hypothèses simplificatrices et majorant le risque, peuvent être plus préoccupantes que le CO₂ lui-même. Dans le cas d'une présence effective de ces substances dans le fluide injecté, ce travail montre qu'il est nécessaire de mener une étude spécifique des impacts des scénarios de fuite potentiels.

Sans préjuger de l'ampleur du développement de la filière CSC par rapport à d'autres options étudiées pour réduire les émissions de CO₂, deux stratégies semblent être des pré-requis indispensables avant toute décision sur un stockage éventuel. La première stratégie consiste à préciser les critères de choix de sites de stockage : la structure géologique et les conditions tectoniques, les propriétés mécaniques et hydrogéochimiques du réservoir, la forme et l'épaisseur de la roche-couverture ainsi que sa perméabilité et son homogénéité, seront autant de facteurs essentiels pour la sécurité de l'homme et l'environnement.

La deuxième stratégie consiste à cumuler, dès le stade de la conception, les mesures de maîtrises du risque (ou barrières de sécurité), conformément à l'état de l'art pour la gestion de la sécurité sur les sites industriels comme sur les sites de stockages de déchets. Ainsi, par exemple, pour ce qui concerne la migration d'une impureté hors du réservoir, on peut cumuler : i) la limitation de la teneur en impureté dès le stade du captage, ii) l'efficacité et l'intégrité de la couverture argileuse (en incluant la recherche d'éventuelles discontinuités et hétérogénéités), iii) en période d'exploitation, les vannes de sécurité, iv) lors de la fermeture du site, la complétion des puits, ainsi que l'éventuelle mise en place de bouchons et de zones filtrantes, v) la détection des fuites en surface ou dans un aquifère de contrôle. L'enjeu sera alors d'analyser l'efficacité et l'indépendance de ces barrières, mais également de maintenir cette efficacité sur le long terme et d'en apprécier l'acceptabilité par la société.

Ces résultats sont à compléter et confirmer par les recherches en cours dans le cadre du programme de recherche de l'INERIS (EVARISTE) et d'autres recherches menées en partenariat avec d'autres organismes. Il conviendra également d'estimer l'impact environnemental, pour lequel le calcul quantitatif n'a pas encore été mené à bien, et d'estimer l'efficacité des barrières de sécurité proposées.

8. BIBLIOGRAPHIE

- Abou Akar A., Audibert N., Audigane P., Baranger P., Bonijoly D., Carnec C., Czernichowski I., Debeglia N., Fabriol H., Foerster E., Gaus I., Le.Nindre Y.M., Michel. K., Morin D., Roy S., Sanjuan B., Sayedi D. (2005) : « Stockage géologique de CO₂ : Analyse des risques, surveillance et mesures », Rapport final. BRGM/RP-53830-FR, septembre 2005 : 108 p.
- Ademe (2010), Etat de l'art sur l'évaluation des impacts sanitaires et environnementaux du stockage géologique de CO₂, rapport également référencé INERIS-DRS-10-100825-02286C.
- Ahmad Z. (2006): « Principles of Corrosion Engineering and corrosion control», Oxford UK, Elsevier Ltd.
- Alberta Energy Research Institute, Alberta Research Council (2006) Feuille de route technologique sur la capture et le stockage du CO₂ (FRTCSC) www.co2trm.gc.ca
- Appelo, C. A. J., Postma D. (2005) : « Geochemistry, groundwater and pollution », Taylor & Francis Group, 2nd edition: 649 p.
- Azaroual M., André L., Blaisonneau , Sbai A., Lombard J. M., Egermann P. (2007a) : « Etude des scénarios d'injection de CO₂ dans l'aquifère salin du Dogger du Bassin de Paris », Séminaire « Captage et stockage du CO₂ », 12-13 décembre 2007, Pau: 6 p.
- Azaroual M., André L., Blaisonneau, Sbai A., Lombard J. M., Egermann P. (2007b) « Etude des scénarios d'injection de CO₂ dans l'aquifère salin du Dogger du Bassin de Paris : établissement de la relation Q-P-T-t », Séminaire « Captage et stockage du CO₂ », 12-13 déc. 2007, Pau : 25 p.
- Azaroual M., Lombard J.M., Lorizzo M., Broseta D., Fourar M., Billaux D., Saint Marc J., Egermann P (2007) : « Comportement du puits et du champ proche lors de l'injection de CO₂. », Séminaire « Captage et stockage du CO₂ », 12-13 décembre 2007, Pau : 8 p.
- Bachu S. (2003) : « Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change », Environmental Geology (2003) 44 : 277-289.
- Bachu S., Watson T. (2007) : « Factors affecting or indicating potential wellbore leakage », 3rd Well Bore Integrity Network meeting, March 12-13, Santa Fe, USA.
- Bachu S., Watson T. (2007) : « Possible Indicators for CO₂ Leakage along Wells », GHGT-8, 2006 Watson and Bachu - Factors Affecting or Indicating Potential Wellbore Leakage; SPE Paper 106817.
- Barlet-Gouédard V., Rimmelé G., Goffe B, Porcherie O. (2007) : « Well Technologies for CO₂ Geological Storage: CO₂-Resistant Cement », Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 62 (2007), No. 3: 325-334.

- Barlet-Gouédard V., Ayache B., Rimmelé G. (2008) : « Cementitious material behavior under CO₂ environment. A laboratory comparison », IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 4th wellbore integrity workshop, report n°2008/06, august 2008 : 182-200.
- Beaucaire C., Criaud A., Michard G. (1987) : « Contrôle des concentrations de certaines éléments traces (As, Sb, Ge, U, Ra, Ba) dans les eaux de Cézallier (Massif Central) ». Chem. Geol. 63, 1/2 : 85-99.
- Bemer E., Lombard J. M. (2007) : « Caractérisation expérimentale de l'évolution des propriétés géomécaniques de roches carbonatées sous l'effet d'une altération géochimique homogène », Séminaire « Captage et stockage du CO₂ », 12-13 décembre 2007, Pau: 16-17.
- Bénézet P., Golubev S., Dandurand J.L., Schott J. (2007) : « Détermination du produit de solubilité de la sidérite (FeCO₃) et de sa cinétique de dissolution en fonction de la température et de la pression de CO₂ », Séminaire « Captage et stockage du CO₂ », 12-13 décembre 2007, Pau : 18-19.
- Benson S. M., Hepple R., Apps J., Tsang C. F., Lippmann M. (2002) : « Lessons learned from natural and industrial analogues for storage of carbon dioxide in deep geological formations », Earth Sciences Division, E.O. Lawrence Berkeley National Laboratory, Report n° LBNL-51170 : 227 p.
- Benson S., Cook P (2005) : « Underground geological storage », in IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage », Prepared by Working Group III of the IPCC. Cambridge University Press, New York. pp. 195-276.
- Bjornara T. et Aker E., 2008: « Comparing Equations for Two-Phase Fluid Flow in Porous Media », COMSOL Conferences 2008 Boston & Hannover.
- Bonijoly D. (2007) : « Les enjeux du stockage géologique du CO₂ en France », L'Acceptabilité Sociale de la Captage & du Stockage du CO₂, Nogent, 27 avril 2007 : 21 p.
- Bonijoly D., Herbrich B., Cotiche C., Matray J.M., Menjot A., Thierry D., Kervevan C., Robelin C., Barbier J. (2003) : « Feasibility of CO₂ storage in geothermal reservoirs example of the Paris Basin (France) », BRGM/RP-52349-FR : 135 p.
- Bouc O., Bellenfant G., Rohmer J., Wertz F., Gastine M. (2010) - Critères de sécurité pour le stockage géologique du CO₂ : approche qualitative / quantitative de scénarios de risque. Rapport BRGM/RP-58280 – FR, 122 p.
- Brosse E., Dufournet A., Vidal-Gilbert S., Durst P., Kervevan C., Fradet A. (2007) : « Modéliser le comportement d'un stockage de CO₂ pour préparer le dossier réglementaire : premiers résultats, perspectives, questions ouvertes » », Séminaire « Captage et stockage du CO₂ », 12-13 décembre 2007, Pau: 34.
- Brosse E., Magnier C., Vincent B. (2005) : « Modelling Fluid-Rock Interaction Induced by the Percolation of CO₂-Enriched Solutions in Core Samples : The Role of Reactive Surface Area », Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP, Vol.60 (2005), n°2 : 287-305.

- Brosse E. et al. (2010), Selection and Characterization of Geological sites able to host a pilot-scale CO₂ storage in the Paris Basin (GeoCarbone-PICOREF), Oil & Gas Science and Technology 2010, Vol 65 N°3.
- Carles P. et al. (2010), Confining properties of Carbonated Dogger Caprocks (Parisian Basin) for CO₂ Storage Purpose, Oil & Gas Science and Technology 2010, Vol 65 N°3.
- Carpenter B., Gardner C. (2008) : “ CO₂ cementing : where are we now?”, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 4th wellbore integrity workshop, report n°2008/06, august 2008 : 464-474.
- Celia M., Nordbotten Jan M. (2009). Vol. 47, No. 5, Groundwater, September-October 2009 : 627–638.
- Celia M.A., Bachu S., Nordbotten J.M., Gasda S.E., Dahle H.K. (2004) : « Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage: analytical models, numerical models and data needs », In Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Volume 1: Peer-Reviewed Papers and Plenary Presentations (E.S. Rubin, D.W. Keith and C.F. Gilboy, ed.), IEA Greenhouse Gas Programme, Cheltenham, UK.
- Charmoille A., Thoraval A. (2008) : « Synthèse de l'état des connaissances et des pratiques en matière d'abandon des stockages souterrains », Rapport d'étude INERIS-DRS-08-86168-00481A.
- Cherkaoui A., Lopez P. (2009). CO₂ storage risk assessment : feasibility study of the systemic method MOSAR.CO₂ Storage Risk Assessment: Feasibility study of the systemic method MOSAR”. SAFE 2009, Rome, July 1-3 2009, SAFETY AND SECURITY ENGINEERING III, Eds WITpress Wessex Institute of Technology: 173-184, ISBN 978-1-84564-193-1, ISBN (print) 1746-4498, ISBN (online) 1743-3509.
- CITEPA (2009). Organisation et méthodes des inventaires nationaux des émissions atmosphériques en France (OMINEA). Rapport d'inventaire national 6ième édition, Février 2009.
- CNRS (2002-2004). PRI 10.1 Capture par adsorption de CO₂ dans des gaz de centrales thermiques et leur injection en puits de pétrole. Programme Energie du CNRS Thème 10 Combustion et Capture du CO₂. RAPPORT FINAL Période 2002-2004
- Cohen C.-E. (2008). Modélisation et simulation de la stimulation acide des puits carbonatés. Thèse de l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT), avril 2008.
- Commission des communautés européennes (2008) : « Proposition de directive du parlement européen et du conseil relative au stockage géologique du dioxyde de carbone et modifiant les directives 85/337/CEE et 96/61/CE du Conseil, ainsi que les directives 2000/60/CE, 2001/80/CE, 2004/35/CE, 2006/12/CE et le règlement (CE) n° 1013/2006 » : 52 p.
- Conseil Général des Mines, Ministère de l'Economie et des Finances et de l'Industrie (2006). Les stockages souterrains de gaz carbonique. Cadre juridique. Rapport 5 avril 2006

- Cook P.J. (1999) : "Sustainability and nonrenewable resources. Environmental", *Geosciences*, 6(4), 185-190.
- CO2GeoNet (2008) : « Que signifie vraiment le stockage géologique du CO₂ ? », *Revue du réseau d'excellence européen CO₂GeoNet*, nov. 2008 : 19 p.
- Cribellier M., Lerma A., Roche F. Rodriguez J., Venant F. (2005) : « La séquestration du CO₂ », *Projet réalisé de l'Atelier Changement Climatique, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 2004-2005 : 52 p.
- Cotiche C., Herbrich B., Boutayeb M. (2007) : « Étude des puits pétroliers exploitant le gisement de SMB en vue de la réalisation d'un pilote d'injection de CO₂ ». contribution au rapport final du programme PICOREF, *Projet RTPG RE.4001/05 (PICOREF, 2007)*.
- Criaud A., Fouillac C. 1986a. Etude des eaux thermominérales carbogazeuses du Massif central français I. Potentiel d'oxydo-duction et comportement du fer. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50 : 525-534.
- Criaud A., Fouillac C. 1986b. Etude des eaux thermales carbogazeuses du massif Central français II. Comportement de quelques métaux en trace, de l'arsenic, de l'antimoine et du germanium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50 : 1573-1582.
- Czernichowski-Lauriol I., Pauwels H., Vigouroux P., Le Nindre Y.M. (, 2002) : "France's carbogaseous province: an illustration of natural processes of CO₂ generation, migration, accumulation and leakage". In: *Proceedings of the Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6)*, October 1-4, Kyoto, Japan.
- Czernichowski-Lauriol I., Sanjuan B., Rochelle C., Bateman K., Pearce J., Blackwell P. (1996) : "Analysis of the geochemical aspects of the underground disposal of CO₂: scientific and engineering aspects". In: *Apps, J.A., Tsang, C-F. (Eds.), Deep Injection Disposal of Hazardous and Industrial Wastes, Scientific and Engineering Aspects. Academic Press : 565-583.*
- Damen K., van Troost M., Faaij A., Turkenburg W. (2006)- A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* 32 (2006) : 215-246.
- Deflandre J-P., Huguet F. (2002) : « Microseismic monitoring on gas storage reservoirs : a ten-year experience », *17th World Petroleum Congress, Block 3 Forum 19, Rio Brazil, September 1st - 5th, 2002.*
- Duan Z., Moller N., Weare J.H. (1992). An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: I. Pure systems for 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 : 2605-2617.
- Duan Z., Sun R. (2003). An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology* 193 : 257- 271.

- Dupraz S., Menez B., Guyot F., Gouze P., Leprovost R., Benezeth P., Pokrovsky O., Magot M. (2007) : « Impact des microorganismes de subsurface sur le stockage géologique du CO₂ », Séminaire « Captage et stockage du CO₂ », 12-13 décembre 2007, Pau : 62-63.
- Eriksen E.P.V., Schwall G., Mahmoud S. (1998) : « Solving casing subsidence problems with downhole activate casing slip joints », SPE/IADC paper 47816, Proceedings IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference, Jakarta, Indonesia, 7-9 September, 1998.
- Fabbri A., Corvisier J., Schubnel A., Brunet F., Fortin J. Goffé B., Barlet-Gouédard V., Rimmele G. Leroy Y. (2008) : « Hydro-mechanical properties of carbonated cements », IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 4th wellbore integrity workshop, Paris, report n°2008/06, august 2008 : 214-254.
- Fenghour, A., Wakeman, W. A., and Vesovic, V. (1998). The viscosity of carbon dioxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 27(1) : 31-44.
- Freeman T., Chalaturnyk R. et Bogdanov I. (2008). Fully Coupled Thermo-Hydro-Mechanical Modeling by COMSOL Multiphysics, with Applications in Reservoir Geomechanical Characterization. COMSOL Conferences 2008 Boston & Hannover.
- Gaucher E.C., Défossez P.D.C., Disnar J.R., Laggoun-Défarge F., Pokryszka Z., Grgric D., Fingueneisel G., Zimmy T., Aimard N. (2007) : « Problématique du stockage du CO₂ en veines de charbon », Séminaire "Captage et stockage du CO₂ », 12-13 décembre 2007, Pau : 82-83.
- Gemmer L., Ringrose P. & Iding M. (2009) : "Geomechanical effects of CO₂ injection at Krechba, In Salah, Algeria". 5th CCS conference – Trondheim , 16-18 june 2009 : 17 p.
- GIEC (2005) : « Piégeage et stockage du dioxyde de carbone. Résumé à l'intention des décideurs et résumé technique », Rapport spécial du GIEC, 66 p.
- Gennaro (de) V., Menez B., Tamagnini R., Dupraz S. (2007) : « Hydro-mechanical effects of microbially induced mineralization of CO₂ in carbonates », Séminaire "Captage et stockage du CO₂ », 12-13 déc. 2007, Pau: 56-57.
- Giggenbach W. (1981). Geothermal mineral equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 393-400.
- Giraud J.-B. (2007). Evaluation quantitative des fuites de CO₂ vers l'atmosphère au niveau d'un puits bouché et abandonné dans un contexte de stockage à long terme dans des veines de charbon. Détermination des principaux facteurs de risques. Rapport de stage de fin d'études, mars-Août 2007, Ecole des Mines de Nancy, 83 p.
- Giraud J.-B. (2010). Analyse de la performance de l'intégrité long-terme d'un puits lors d'un stockage de CO₂ dans des veines de charbon - Projet MOVE-CBM. Mémoire de stage de Master, Ecole des Mines de Nancy, février 2010, 33 p.

- Gombert P., Poirot N., Thoraval A. (2009). Etat des connaissances sur les risques liés au stockage géologique du CO₂. Rapport n°1 : les risques en phase d'injection. Rapport INERIS DRS-08-95145-11842A du 06/10/2009.
- Gombert P. Farret R., Lahaie F. (2009) : « Adaptation des outils d'analyse de risques aux futurs complexes de stockage géologique de CO₂ ». Tunnels et Ouvrages Souterrains, n° 213, mai-juin 2009 : 142-153.
- Gouveia, F. J. and Friedmann, S. J. (2006). Timing and prediction of CO₂ eruptions from Crystal Geyser, UT, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, UCRL-TR-221731.
- Ha-Duong Minh., Keith David W., 2003, "Carbon storage: the economic efficiency of storing CO₂ in leaky reservoirs", Clean Techn Environ Policy 5 (2003) 181–189.
- Haszeldine R. S., Quinn O., England G., Wilkinson M., Shipton Z. K., Evans J. P., Heath J., Crossey L., Ballentine C. J., Graham C. M. (2005) : « Natural Geochemical Analogues for Carbon Dioxide Storage in Deep Geological Porous Reservoirs, a United Kingdom Perspective », Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 60 (2005), n°1 : 33-49.
- Holloway S., Pearce J.M., Hards V.L., Ohsumi T., Gale J. (2007). Natural emissions of CO₂ from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. Energy 32 (2007) : 1194–1201.
- Hovorka S.D., Benson S.M., Doughty C.K., Freifeld B.M., Sukarai S., Daley T.M., Kharaka Y.K., Holtz M.H., Trautz R.C., Nance H.S., Myer L.R., Knauss K.G. 2006. Measuring permance of CO₂ storage in saline formations : the Frio Experiment. Environmental Geology 13, 105-121.
- Iding M., Ringrose P. (2008). Evaluating the impact of fractures on the long-term performance of the In Salah CO₂ storage site. Energy Procedia 00/2008, 8 p.
- IARC. Site internet <http://www.iarc.fr>
- IEA (2006). Safe storage of CO₂ : experience from the natural storage industry. Technical study, report n° 2006/2, January 2006 : 123 p.
- IEA (2007). Environmental Impact Assessment for CO₂ Captage and Storage. Technical study. Report Number : 2007/1.
- IFP (2007). Inventaire des impuretés potentiellement co-injectables. Extrait d'une présentation lors d'une réunion technique sur le CSC piloté par la DGEMP.
- IFP (2008). Capter et stocker le CO₂ pour lutter contre l'effet de serre. L'action de l'IFP. Brochure, 16 p.
- INERIS. Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. <http://www.ineris.fr>
- INERIS (2007). Synthèse des valeurs réglementaires pour les substances chimiques, en vigueur dans l'eau, l'air et les denrées alimentaires en France au 1^{er} décembre 2007. Rapport INERIS DRC-07-86177-15736A, , décembre 2007.

- INERIS (2009). Inventaire des données de bruit de fond dans l'air ambiant, l'air intérieur, les eaux de surface et les produits destinés à l'alimentation humaine en France. Rapport INERIS n°DRC-08-94882-15772A, avril 2009.
- IPCC (2005). IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: 442 p.
- IPCC (2006) : « IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories », Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T. and Tanabe K. (eds), Published: IGES, Japan.
- Jacquemet N. (2006) : « Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré », Thèse du Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques, Faculté des Sciences & Techniques, Vandoeuvre-lès-Nancy : 302 p.
- Kaufmann G., Dreybrodt W. (2007). Calcite dissolution kinetics in the system $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ at high undersaturation, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007) : 1398-1410.
- Kather A., Scheffknecht G. (2009). The oxycoal process with cryogenic oxygen supply. *Naturwissenschaften* (2009) 96:993–1010.
- Kharaka Y.K., Cole D.R., Hovorka S.D., Gunter W.D., Knauss K.G. and Freifeld B.M. (2006) : “ Gas-water-rock interaction in Frio formation following CO₂ Injection: Implications to the storage of Greenhouse gases in Sedimentary basins”, *Geology* 34, 577-580.
- Kharaka Y.K. and Hanor J.S. (2007): “ Deep fluids in the continents: I. sedimentary basins”, in Drever J.I. (Ed.) *surface and groundwater, weathering and soils*. In Holland, Turekian K.K. (Exec. Eds.). *Treatise on Geochemistry*, vol. 5. Elsevier, : 1-48.
- Kharaka Y. K., Thordsen J.J., Hovorka S.D., Nance H.S., Cole D., R., Phelps T.J., Knauss K.G. (2009). Potential environmental issues of CO₂-storage in deep saline aquifers : geochemical results from the Frio-I brine pilot test, Texas, USA. *App. Geochemistry* 24 (6), 1106-1112.
- Knauss K. G., Johnson J. W., Steefel C. (2005) : “Evaluation of the impact of CO₂, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO₂”, *Chemical Geology*, vol. 217, 3-4 : 339-350.
- Kolak J.J. and Burruss R.C. 2006. Geochemical investigation of the potential for mobilizing non-methane hydrocarbons during carbon dioxide storage in deep coal beds. *Energy Fuels*, 20, 566-574.
- Lahaie F., Farret R., Bumb P. (2010). Towards a framework for CCS risk assessment. *Carbon Capture Journal*, 2009, n° 12 : 22-24.

- LeNeveu D.M. (2007), CQUESTRA ; a risk and performance assessment code for geological sequestration of carbon dioxide, *Energy Conversion and Management* 49 (2008), 32-46.
- Le Nindre, Labat K., Hubert G., Kohler E., Lasseur E., Nauroy J.F., Robelin C., Grataloup S. (2007). Caractérisation régionale des formations de couverture. *Projet Géocarbonate Intégrité*, ANR CO2 : 104-105.
- Lee J-Y, Keener T.C, Yang Y.J. (2009). Impact of flue gas Impurities in sequestered CO₂ on groundwater sources : A process analysis and implications for risk management. *Journal of the air and waste management*, volume 59, Issue 6 : 725-732
- Li H., Yan J., Yan, M. Anheden J. (2009). Impurity impacts on the purification process in the oxy-fuel combustion based CO₂ capture and storage system. *Applied Energy* 86: 202-213.
- Li H., Yan J. (2009). Impacts of equations of state (EOS) and impurities on the volume calculation of CO₂ mixtures in the applications of CO₂ capture and storage (CCS) processes. *Applied Energy* 86 : 2760-2770.
- Likhachev (2003). Dependence of Water Viscosity on Temperature and Pressure. *Technical Physics*, Vol. 48, No. 4, 2003: 514–515 (Translated from *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, Vol. 73, No. 4, 2003 : 135–136).
- Lewicki J. L., Birkholzer J., Tsang C.-F. (2006) : « Natural and industrial analogues for leakage of CO₂ from storage reservoirs : identification of features, events, and processes and lessons learned », *Environ Geol* (2007) 52 : 457-467.
- Lewicki J. L., Oldenburg C. M. (2005) : « Near-Surface CO₂ Monitoring And Analysis To Detect Hidden Geothermal Systems », Lawrence Berkeley National Laboratory, Paper LBNL56900.
- Leynet A., Bialkowski A., Bonijoly D., Broseta D., Fillacier S., Fradet A., Ha-Duong M. Lagny C., Nedelec B. Pokryszka Z., Rambourg D. et al. (2008) : « Méthodologie de présélection des sites de stockage souterrain du CO₂ en France. Rapport final ». Rapport BRGM/RP 56895 FR, décembre 2008 : 45 p. + ann.
- Lombardi S. (2007) : « Could CO₂ leak from a storage reservoir and what might be the effects on humans and ecosystems? », *Training & Dialogue Workshop*, Paris, October 3rd 2007 : 34 p.
- Magnier C., Michel A. (2007) : « Modélisation numérique des processus couplés chimie – transport dans le réservoir carbonaté du champ "X" (représenté en 2-D) », contribution au rapport final du programme PICOREF, *Projet RTPG RE.4001/05 (PICOREF, 2007)*.
- MEDAD (2007). Texte du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable relative aux « Sites et sols pollués ; modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués », daté 8 février 2007 ainsi que les guides méthodologiques associés publiés à ce jour, donc celui relatif à « L'interprétation de l'état des milieux ». <http://www.sites-pollues.ecologie.gouv.fr>

- Meyer V., Hanssen T.H., Akemu O., Poupard O. (2009). A risk-based approach for well integrity management within a CO₂ geological storage project : application to an abandoned well. TCCS-5, Trondheim, 16-17 June 2009, diaporama : 16 p.
- Michard G. (1985) : « Equilibre entre minéraux et solutions géothermales ». Bull. minéral. 108, 29-44.
- Michard .G. (1987) : “Controls of the chemical composition of geothermal waters”. In Chemical transport in metasomatic processes (ed. H. Helgeson). NATO Adv. Study Inst. Series C, vol. 218 : 323-353.
- Michard A., Beaucaire C., Michard G. (1987) : “Uranium and rare earth elements in CO₂-rich waters from Vals-les Bains (France)”. Geochim. Cosmochim. Acta 51 : 901-909
- Michard G. (2002) : « Chimie des eaux naturelles. Principes de géochimie des eaux ». Publisud : 461 p.
- Michard G., Sanjuan B., Criaud A., et al. (1986) : “Equilibria and geothermometry in hot alkaline waters from granites of SW Bulgaria”. Geochemical Journal, Volume 20, Issue 4 : 159-171
- Negrel G. et Toulhoat P. (1995) : « Chimie des eaux profondes en milieu granitique. Application au stockage souterrain des déchets radioactifs ». Introduction à la géochimie et ses applications. Tome II, XIV : 1-63.
- Nogueira de Mago M. C. (2005) - Effect of flue gas impurities on the process of injection and storage of carbon dioxide in depleted gas reservoirs. Thesis Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University
- Nordbotten J.M., Kavetski D., Celia M.A., Bachu S. (2009), Model for CO₂ leakage including multiple geological layers and multiple leaky wells, Environmental Science and Technology, 2009, 43 (3), 743-749.
- Observatoire de la Qualité de l’Air Intérieur (2004). Inventaire des données françaises sur la qualité de l’air intérieur des bâtiments : actualisation des données sur la période (2001-2004). DDD/SB-2004-044 de novembre 2004.
- Observatoire de la Qualité de l’Air Intérieur (2006). Campagne nationale Logements. Etat de la qualité de l’air dans les logements français. Rapport final. DDD/SB-2006-57 de novembre 2006.
- Oldenburg , Unger (2003). Vadose Zone Journal, 2, 287–296, 2003.
- Oldenburg, Unger (2004). Vadose Zone Journal, 3, 848–857, 2004.
- Oldenburg C. M., Lewicki J. L. (2006). On leakage and seepage of CO₂ from geologic storage sites into surface water. Environ Geol (2006) 50: 691–705, DOI 10.1007/s00254-006-0242-0.
- Oldenburg C.M., Bryant S.L., Nicot J-P. (2009), Certification framework based on effective trapping for geologic carbon sequestration, International Journal of Greenhouse Gas Control 3 (2009), 444-457.
- OMS (Organisation Mondiale de la Santé). WHO <http://www.who.int/pcs/>

OMS-Environmental Health Criteria (IPCS). Série de monographies publiées par l'Organisation Mondiale de la Santé – [\[http://www.inchem.org\]](http://www.inchem.org)

Pauwels H., Gaus I., Le Nindre Y.M., Pearce J., Czernichowski-Lauriol I. (2007) : “Chemistry of fluids from a natural analogue for a geological CO₂ storage site (Montmiral, France) : Lessons for CO₂-water-rock interaction assessment and monitoring”. Appl. Geochemistry, Vol. 22, n° 12 : 2817-2833.

PICOREF (2007) : « PICOREF : Piégeage du CO₂ dans les réservoirs en France. », Rapport final RTPG RE 4001/05, septembre 2007, 241 p.

Pipitone G., Bolland O. (2009). Power generation with CO₂ capture: Technology for CO₂ purification. International Journal of Greenhouse Gas Control 3 528-534

Portier S., Rochelle C. (2005) : “Modeling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300°C and from 1 to 300 bar. Application to the Utsira Formation at Sleipner”, Chem. Geol. 217 (2005) : 187–199.

Rao A.B., Rubin E. (2002). A technical economic and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology of power plant greenhouse gas control. Environ. Sci. Technol., 36 : 4467-4475.

Radilla G. (2010). Modélisation et évaluation des risques de fuite de CO₂ dans les stockages géologiques profonds. Rapport, Arts et Métiers ParisTech, 19 p.

Ringrose P., Atbi M., Mason D., Espinassous M., Myhrer Ø., Iding M., Mathieson A., Wright I (2009). Plume development around well KB-502 at the In Salah CO₂ storage site. First break, special topic “CO₂ Sequestration » vol. 27, January 2009, EAGE : 85-89.

Ringrose P., Mathieson A., Wright I., Øye K., Raikes S., Roberts D.M., Bissell R., Iding M., Gemmer L., Saoula N., Midgley J., Iliffe J. & Darling T. (2009): “The In Salah CO₂ storage demonstration project: Short-term monitoring to constrain long-term verification”. 5th CCS conference, Trondheim , 16-18 june 2009 : 19 p.

RIVM (2001). Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieu (national institute of public health and environment) (2001), report 711701 025, March 2001, <http://www.rivm.nl>

Sanjuan B., Michard A., Michard G. (1988) : “Influence of the temperature of CO₂-rich springs on their aluminium and rare-earth element contents” . Chem. Geology 68 : 57-67.

Santé Canada - VTR Substances. <http://www.hc-sc.gc.ca/francais/>

Shiraki R. et Dumm T.L. (2006). Experimental study on water-rock interaction during CO₂ flooding in the Tensleep formation, Wyoming USA. Appl. Geochem.15, 265-279.

SOCECO₂, rapport de synthèse.

- Steeneveldt R., Berger B., Torp T.A. (2006) - CO₂ CAPTURE AND STORAGE Closing the Knowing–Doing Gap. Chemical Engineering Research and Design, 84(A9): 739–763.
- Stephens J. & Keith D. (2007) - Health, Safety and Environmental Risks of CO₂ Storage. Module 8 Building Capacity for CO₂ Capture and Storage in the APEC Region.
- Tazieff H. (1989). Mechanisms of the Nyos carbon dioxide disaster and of so-called phreatic steam eruptions. Journal of volcanology and geothermal research, 1989, vol. 39, n°2-3 : 109-116.
- Terry F. Wall (2007) - Combustion processes for carbon capture. Proceedings of the Combustion Institute 31
- Thoraval, A., Vidal-Gilbert, S. (2006): “Impact mécanique d'un stockage de CO₂ dans un ancien gisement d'hydrocarbures du Bassin parisien ». Rapport d'études INERIS n°DRS-06-62368/RN01 : 57 p.
- Thoraval A. (2006). Impact mécanique d'un stockage de CO₂ dans un aquifère du bassin parisien - Contribution au programme ANR GEOCARBONE PICOREF. Rapport INERIS référencé INERIS-DRS-08 71084-04295A.
- Tonnet N., Broseta D., Mouronval G. (2010), Evaluation of the petrophysical properties of a carbonate-rich caprock for CO₂ geological storage purposes, SPE Europe C/EAGE Annual Conference, Barcelona, 14-17 June 2010.
- Torp T.A. (2007) : « SLEIPNER - 10 years of CO₂ storage - Why is it safe? ”, 2nd International Symposium on Captage and Geological Storage, October 4 2007, Paris : 26 p.
- US EPA. IRIS - Integrated Risk Information System. U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>
- Van Genuchten, M.Th. (1980). A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 44 : 892-898.
- Vesovic V., Wakeham W.A., Olchoway G.A., Sengers J.V., Watson J.T.R. (1990). The transport properties of carbon dioxide. J. Chem. Eng. Data, 19(3) : 763-808.
- Vieth A., Scherf A.-K., Mangelsdorf K., Horsfield B., Morozova D., Würdemann H. (2009) : “Insights into the Deep Biosphere and its related changes with CO₂ injection”. CO₂NET Annual Seminar, 18-19 June 2009, Trondheim, Norway, 26 p.
- Vuilleminot P. et Toulhoat P. (1992) : « Evolution chimique des eaux de la partie occidentale du bassin de Lodève (Hérault, France) ». Hydrogéologie, BRGM, 3 : 3-14.
- Wang S. and Jaffe P.R. (2004): “Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO₂ releases from deep formations; effect of dissolution kinetics”, Energy, Convention and Management.
- Watson and Bachu - Factors Affecting or Indicating Potential Wellbore Leakage. SPE Paper 106817, 2007

- Whitman W.B., Coleman D.C., Wiebe W.J. (1998) : "Prokaryotes : the unseen majority". Proc. Of the National Academy of Sciences of the USA, vol. 95, Issue 12, June 9 1998 : 6578-6583.
- WHO (2000). Air quality guidelines for Europe. Second Edition. Copenhagen, 273 p.
- Viswanathan H, Pawar H., Staufferp p., ...Environmental Science & Technology, vol 42, n° 19, 2008
- Zhang J., Xiao P., Li G., Webley P. A. (2009). Effect of Flue Gas Impurities on CO₂ Capture Performance from Flue Gas at Coal-fired Power Stations by Vacuum Swing Adsorption. Energy Procedia 1 (2009) 1115–1122
- Zhang H., Zhao Y.L. and Jiang Z.D. (2005). Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to CO₂ and Cl-environment », Materials Letters 59 : 3370-3374.
- Zuddas P. (2009). Evaluation des conséquences pour l'environnement du stockage géologique du CO₂: état de l'art. Rapport UCBL, septembre 2009, 25 p.

9. ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe A	Propriétés physiques, chimiques et toxicologiques du CO ₂	9 A4
Annexe B	Impuretés rejetées par les processus de combustion, et potentiellement présentes dans le CO ₂ injecté	15 A4
Annexe C	Eléments relatifs aux effets toxicologiques des substances chimiques (extrait de l'étude EUREKA)	9 A4
Annexe D	Valeurs de gestion réglementaires et autres valeurs guides	13 A4
Annexe E	Exemples de concentrations observées dans l'air ambiant intérieur et extérieur issues de la littérature	4 A4
Annexe F	Tableaux de synthèse des calculs des ratios massiques des impuretés utilisés dans l'étude (extrait de l'étude EUREKA)	5 A4
Annexe G	Note de calcul des débits à travers la couverture avec le logiciel COMSOL	13 A4

ANNEXE A

Propriétés physiques, chimiques et toxicologiques du CO₂

1. PROPRIETES PHYSIQUES DU CO₂

A température et pression ordinaires, le CO₂ est un gaz incolore, inodore, à saveur piquante, plus lourd que l'air (masse volumique de 1,872 kg/m³, densité de 1,52). Il est soluble dans l'eau, à raison de 88 ml de dioxyde de carbone pour 100 ml d'eau à 20°C (soit une masse volumique de 1,72 g/l à saturation).

Cependant, le CO₂ sera injecté dans les futurs sites de stockage géologique (en aquifère salin profond) dans un état dit « supercritique », intermédiaire entre l'état gazeux et l'état liquide. Il s'agit de l'état particulier qu'un fluide acquiert dès lors qu'on le comprime au-delà d'un « point critique » caractérisé par une pression critique (P_c) et une température critique (T_c).

Dans le cas du CO₂, on a :

- P_c = 7,38 MPa (soit 73,8 bar)
- T_c = 31,1°C.

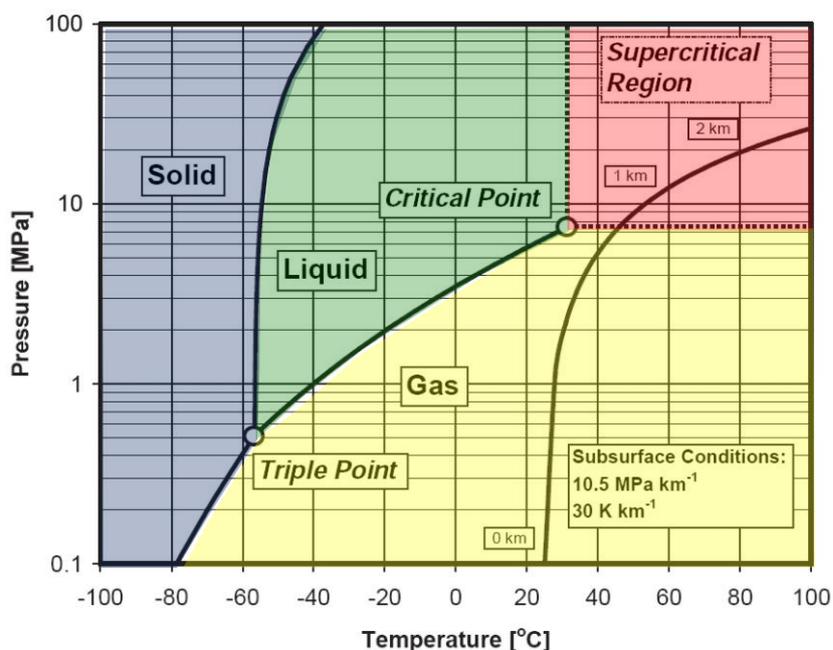


Figure 41 : Gammes de changement d'état du CO₂
(d'après Span & Wagner, 1996)

Légende : la courbe de droite montre l'évolution de l'état du CO₂ depuis la surface jusqu'au stockage profond selon un gradient de pression hydrostatique de 10,5 MPa/km et un gradient géothermique de 30°C/km.

Un fluide supercritique se caractérise globalement par des propriétés de transport (viscosité) comparables à celles d'un gaz (Figure 42) tout en ayant une masse volumique comparable à celle d'un liquide (Figure 43).

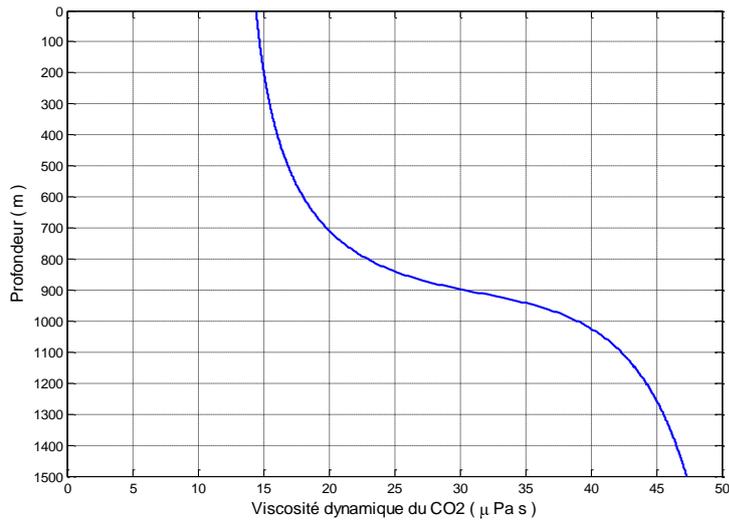


Figure 42. Viscosité dynamique du CO₂ en fonction de la profondeur

Note : la profondeur mentionnée en ordonnée comprend l'influence de la température et de la pression hydrostatique selon les gradients pris en compte dans la figure précédente

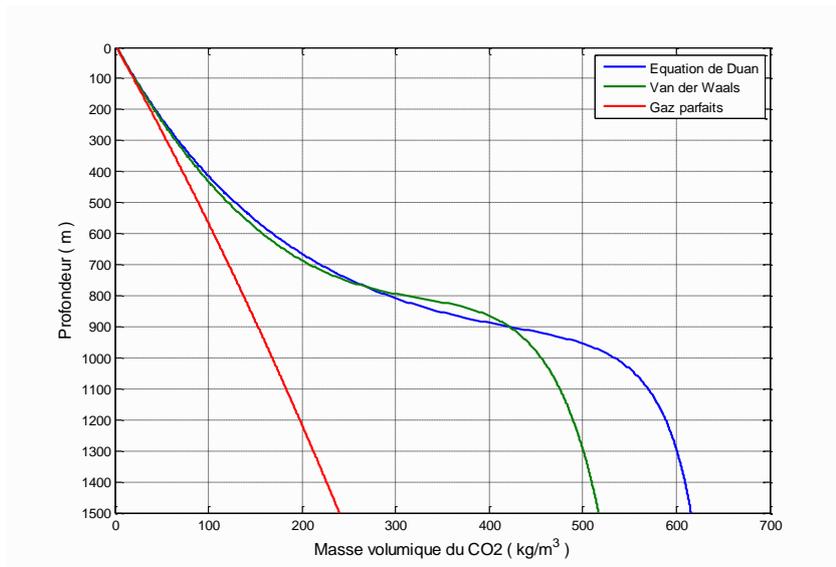


Figure 43. Masse volumique du CO₂ en fonction de la profondeur

Note : le calcul de la masse volumique du CO₂ en fonction de la température et de la pression s'appuie sur une équation d'état, l'équation dite de Duan (Duan et al., 1992), développée pour les fluides supercritiques. A titre indicatif, ont également été tracées sur cette figure les courbes obtenues avec deux autres équations d'état (loi des gaz parfaits et équation d'état de Van der Waals).

L'intérêt d'injecter et de stocker le CO₂ sous forme supercritique est la meilleure pénétration du fluide dans les pores du réservoir associé à la réduction drastique de volume qui accompagne ce changement de phase. Dans le sous-sol, en conditions hydrostatiques, le CO₂ passera spontanément à l'état supercritique à partir de 800 m de profondeur, où un volume initial de 1 000 m³ de CO₂ gazeux en surface se réduit à seulement 3,8 m³ de CO₂ supercritique.

2. PROPRIETES CHIMIQUES

La réaction de dissolution du CO₂ gazeux dans l'eau conduit tout d'abord à son hydratation puis à la formation d'un acide faible, l'acide carbonique (Appelo & Postma, 2005) :



Cet acide va ensuite subir, selon les conditions de pH, une à deux phase(s) d'ionisations et se dissocier :

- tout d'abord, en ions hydrogénocarbonates (ou bicarbonates) :
 $CO_2 + H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+$
- puis en ions carbonates si, par exemple, le pH est supérieur à 8,3 dans des conditions normales de température et de pression, :
 $HCO_3^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$

L'ensemble de ces réactions peut engendrer la dissolution du carbonate de calcium, qui forme l'essentiel du calcaire, selon la réaction globale suivante (Kaufmann et Dreybrodt, 2007) :



On observe alors un accroissement de l'alcalinité de la solution puis une diminution du pH : ces conditions peuvent conduire à la dissolution d'autres minéraux, dont les silicates, et à la libération de cations métalliques.

Les minéraux argileux (illites, chlorites et smectites) sont également susceptibles de libérer des ions pouvant se combiner à leur tour avec les ions carbonates et bicarbonates. Néanmoins, ces réactions de précipitation ne sont vraiment significatives que lorsque (Brosse et al., 2005) :

- la roche est riche en minéraux alumino-silicatés, eux-mêmes riches en fer et magnésium (olivines par exemple);
- le carbone est transporté relativement rapidement (de l'ordre de 0.10 m.an⁻¹).

D'autres réactions chimiques peuvent être mises en jeu et la détermination des chemins réactionnels qui se développeront ainsi que leurs cinétiques sont délicats à prévoir car ils dépendent de la composition de la roche et de celle du fluide initial. Ainsi, la comparaison avec ce qui se passe au sein des analogues naturels tend à montrer que les prévisions des chemins réactionnels et des cinétiques ne sont pas toujours en adéquation avec les observations.

L'ensemble de ces réactions doit être pris en compte car elles peuvent modifier la structure du milieu poreux (porosité et perméabilité), influencer sur les capacités de stockage (Haszeldine et al., 2005) et favoriser éventuellement l'ouverture de failles (Brosse et al., 2005).

3. EFFETS TOXICOLOGIQUES

EFFETS NEFASTES PRINCIPAUX

a) Exposition aigüe - Etudes chez l'homme

A forte concentration, le CO₂ est un gaz asphyxiant qui peut entraîner la mort (Tableau 12).

Pour l'INRS (2005), l'importance des effets dépend de la concentration dans l'atmosphère et de nombreux facteurs physiologiques (âge du sujet, état vasculaire...) ou climatiques (température extérieure, pression en oxygène...) :

- les premières manifestations apparaissent lors de l'inhalation d'une atmosphère contenant 2% de CO₂ et correspondent à une augmentation de l'amplitude respiratoire : la vitesse de respiration augmente alors de 50 % ;
- à partir de 4%, la fréquence respiratoire s'accélère et la respiration peut devenir pénible chez certains sujets ;
- à partir de 5%, peuvent s'ajouter une ébriété et des céphalées ainsi que les premiers effets cardio-vasculaires et vasomoteurs (augmentation de la fréquence cardiaque et de la pression artérielle, vasodilatation périphérique) ;
- à 10%, sont observés des troubles visuels (parfois associés à une dégénérescence rétinienne), des tremblements, une hypersudation et une hypertension artérielle avec perte de connaissance ;
- lorsque l'on avoisine les 20 %, des troubles graves d'apparition rapide peuvent survenir : dépression respiratoire, convulsion, coma et mort.

Tableau 12. Effets du CO₂ sur l'organisme humain en fonction de sa concentration dans l'air

Concentration* (mg/m ³)	Effets chez l'homme
450 – 630	Absence d'effet (concentration habituelle dans l'air).
45 000	Ventilation pulmonaire doublée.
90 000	Symptômes d'empoisonnement après 30 minutes, céphalée, vertiges, transpiration.
216 000	Perte de conscience immédiate, fatale en quelques minutes.

* la concentration atmosphérique normale et de l'ordre de 370 ppm ou 660 mg/m³

b) Exposition aigüe - Etudes chez l'animal

Le dioxyde de carbone pénètre rapidement dans les poumons et est éliminé par exhalation. Il diffuse librement à travers la membrane alvéolaire vers le sang où il provoque une acidose respiratoire.

Chez le rat, le dioxyde de carbone est un gaz asphyxiant à partir de 30% (soit 450 000 mg/m³) mais les premiers effets respiratoires surviennent dès 5% (soit 75 000 mg/m³). Sa diffusion très aisée à travers les membranes tissulaires est responsable de la rapidité d'apparition des effets sur le pH sanguin, les poumons, le cœur et le système nerveux central.

Chez le singe une exposition de 10 minutes à 30 % induit des effets sur le système nerveux central : excitation psychomotrice, inconscience et convulsions (INRS, 2005).

c) Exposition chronique - Etudes chez l'homme

Les effets d'une exposition prolongée au dioxyde de carbone ont été étudiés chez des volontaires sains pour des expositions à des concentrations assez élevées, comprises entre 0,5 et 4% (INRS, 2005) :

- pour des concentrations inférieures à 1%, les variations des paramètres biologiques ne sont pas significatives ;
- à partir de 1%, on observe une hyperventilation ;
- à 3 %, l'hyperventilation est plus marquée et est associée à une acidose respiratoire ;
- à 4 %, des céphalées et des gastralgies de repos, une asthénie et des extrasystoles à l'effort sont rapportées ; une augmentation du nombre d'hématies est notée qui peut être en relation avec une hémococoncentration liée à une polyurie hydrique au cours des 24 premières heures d'exposition ;
- au-delà, le seuil de tolérance est clairement dépassé ; néanmoins, dans aucun de ces cas, des modifications des performances psychomotrices n'ont été mises en évidence.

d) Exposition chronique - Etudes chez l'animal

Chez l'animal, une exposition prolongée au dioxyde de carbone entraîne un phénomène de tolérance qui se manifeste par une amplification de l'efficacité respiratoire. Cela aboutit à une meilleure absorption d'oxygène, une excrétion de dioxyde de carbone plus efficace et une normalisation de la fréquence cardiaque après une tachycardie initiale (INRS, 2005).

Chez le rat, le dioxyde de carbone induit des modifications dégénératives des testicules pour des durées d'exposition courtes. Ces altérations sont réversibles dès l'arrêt de l'exposition et n'entraînent pas d'effet sur la fertilité. Par ailleurs, le dioxyde de carbone induit des malformations fœtales chez le rat exposé à un mélange de gaz (6% CO₂, 20% O₂, 74% N₂) pendant 24 h entre le 5^e et le 21^e jour de la gestation. Le dioxyde de carbone augmente également la mortalité post-natale, les malformations cardiaques et celles du squelette (INRS, 2005).

A notre connaissance, il n'existe pas d'étude de cancérogenèse par inhalation.

1. VALEURS REPERES DE RISQUE POUR LA SANTE HUMAINE

Plusieurs valeurs seuils sont mentionnées dans la littérature. **En France, les valeurs seuils qui sont recommandées par le Ministère en charge de**

l'Ecologie pour les études de dangers sur les sites industriels sont les suivantes (en % de volume dans l'air) :

- **10% pour les premiers effets létaux (1% de létalité) ;**
- **5% pour les effets irréversibles.**

C'est la valeur de 10% qui est reprise dans cette étude (correspondant à 10^5 ppm, ou 196 g/m^3).

Les valeurs seuils disponibles dans la littérature pour une exposition accidentelle sont :

- Immediately Dangerous Life Hazard (IDLH) de 40 000 ppm pour 30 minutes d'exposition, ~ effet irréversible ;
- Temporary Emergency Exposure Level (TEEL) qui reprend la valeur pour le travailleur de l'IDLH.

En ce qui concerne l'exposition professionnelle, il n'existe pas de valeur limite d'exposition professionnelle, indicative ou réglementaire, pour le dioxyde de carbone. Cependant la circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (relative au commentaire technique des décrets nos 84-1093 et 84-1094 du 7 décembre 1984 concernant l'aération et l'assainissement des lieux de travail) précise que pour l'aération des locaux à pollution non spécifique par dispositifs de ventilation, les débits minimaux d'air neuf à introduire sont établis sur la base d'une concentration maximale admissible de dioxyde de carbone de l'ordre de 1 000 ppm. Des valeurs européennes, américaines et allemandes sont également disponibles :

- Valeur européenne (non encore traduite en droit français)
 - o l'Union Européenne propose une valeur limite d'exposition professionnelle de $9\,000 \text{ mg/m}^3$ ($5\,000 \text{ ppm}$), valeur pondérée sur 8 heures d'exposition par jour et 40 heures par semaine ;
- Valeurs américaines
 - o l'ACGIH propose une TLV-TWA de $9\,000 \text{ mg/m}^3$ ($5\,000 \text{ ppm}$) pour 8 h/j et 40 h/semaine de travail ; TLV-STEL de $54\,000 \text{ mg/m}^3$ ($30\,000 \text{ ppm}$) pour une exposition de 15 minutes ;
 - o le NIOSH propose une REL-TWA de $9\,000 \text{ mg/m}^3$ ($5\,000 \text{ ppm}$) pour 8 h/j et 40 h/semaine de travail ; REL-STEL de $54\,000 \text{ mg/m}^3$ ($30\,000 \text{ ppm}$) pour une exposition de 15 minutes ;
 - o l'OSHA propose une PEL-TWA de $9\,000 \text{ mg/m}^3$ ($5\,000 \text{ ppm}$) pour 8 h/j et 40 h/semaine de travail ;
- Valeurs allemandes
 - o la DFG propose une MAK de $9\,000 \text{ mg/m}^3$ ($5\,000 \text{ ppm}$).

ANNEXE B

**Impuretés rejetées par les processus de combustion, et potentiellement
présentes dans le CO₂ injecté
(extrait de l'étude EUREKA)**

GENERALITES SUR LES IMPURETES

Le CO₂ ne sera pas injecté à l'état pur car diverses impuretés viendront s'y ajouter en fonction de son origine et de son mode de captage (Gombert et al., 2009).

Sur le plan législatif, le projet de directive européenne 2008/0015 (COD) relative au stockage géologique du dioxyde de carbone stipule dans son article 12 (Commission des communautés européennes, 2008) : « Un flux de CO₂ est majoritairement composé de dioxyde de carbone. À cet effet, aucun déchet ni autre matière ne doit y être ajouté en vue de son élimination. Cependant, un flux de CO₂ peut contenir des substances qui se sont accidentellement associées dès la source ou lors des opérations de captage ou d'injection. Les concentrations de ces substances sont inférieures aux niveaux qui seraient susceptibles de compromettre l'intégrité du site de stockage et des infrastructures de transport appropriées, de présenter un risque important pour l'environnement ou d'enfreindre les dispositions applicables de la législation communautaire ».

La littérature disponible ne comporte que peu d'éléments relatifs aux impuretés liées au CO₂ et à leur concentration.

Jacquemet et al. (2007) précisent que le gaz en provenance d'une unité productrice d'électricité est « un CO₂ impur » et que la nature et la teneur des impuretés « seront fonction du type de combustible employé, du type de procédé de conversion énergétique de la centrale et du type de procédé de captage ».

Ainsi, dans le cas de l'oxy-combustion il pourra y avoir jusqu'à 10% d'impuretés dans le CO₂ produit dont « le triplet N₂+O₂+Ar, les SO_x et les NO_x » ainsi que de l'eau. Or, on sait qu'à partir du SO₂, il peut se produire de l'acide sulfurique (après dissolution-dissociation et oxydation dans l'eau) susceptible d'être à l'origine d'une attaque sulfatique des ciments des puits d'injection ainsi que de la roche-réservoir dans le champ proche-puits. En ce qui concerne le dioxygène, ce n'est pas tant sa toxicité en soi qui importe mais sa capacité à mettre en solution des éléments traces, voire à libérer des gaz, par les réactions d'oxydation qu'il peut provoquer dans les milieux réducteurs que sont généralement les aquifères salins profonds.

En ce qui concerne les rejets industriels, Lachet et al. (2007) indiquent que le CO₂ capté contiendra également des contaminants comme SO₂, NO_x, H₂S, N₂, O₂, Ar, H₂O, etc. Leur concentration pourra atteindre 0,2% à 10% en volume.

Cependant, les impuretés peuvent également être des complexes métalliques. Hoteit et al. (2007) ont ainsi testé un procédé de combustion aux oxydes métalliques recyclables qui prévoit une combustion en boucle chimique grâce à l'oxygène fournie par un oxyde métallique (ici le NiO-NiAl₂O₄) au lieu de l'oxygène de l'air. Au final, ils obtiennent des fumées « composées majoritairement de gaz carbonique et de vapeur d'eau d'une part, et de l'oxyde métallique réduit, d'autre part ».

Dans les sections suivantes sont présentés des éléments issus de mesures dans les gaz émis par quelques procédés, comme les émissions de chaudière fonctionnant au gaz naturel, d'un four de verrerie fonctionnant au fioul lourd, de biogaz issu de résidus de fabrication de pâte à papier, etc. Ces éléments seront pris en compte dans la section relative à l'impact sanitaire.

INERIS DRS-10-100887-12619A

Une autre approche suivie pour aborder les impacts sanitaires de la présence d'impuretés liées au CO₂, est de prendre en compte la composition des gaz d'émissions des différents secteurs industriels. Nous avons ainsi présenté plus en détail les procédés liés à la production d'électricité et au raffinage du pétrole et du gaz. Ici ne sont pas reprises notamment les données relatives aux émissions des procédés de combustions dans les cimenteries ni la sidérurgie.

1. Impuretés dans les gaz d'émissions des différents secteurs industriels

1.1. SOURCES ET INDUSTRIES CONCERNEES

L'intérêt du captage et du stockage de CO₂ doit être suffisant pour justifier les coûts de mise en place d'une infrastructure adaptée, notamment en ce qui concerne le captage. Actuellement, seules les sources fixes générant une quantité importante de CO₂ sont envisagées dans le cadre de ce type de projet.

Le total des émissions annuelles mondiales peut être estimé aux environs de 30 Gt en 2010. Une base de données mondiale regroupe 8 049 installations industrielles dont les émissions annuelles sont à l'origine de 70% des émissions mondiales de CO₂ supérieures à 100 kT d'équivalent CO₂ (GIEC, 2005). Elles sont réparties au sein de différents secteurs d'activité industrielle (Figure 44). La production d'électricité à partir de différents combustibles représente la majorité des émissions de CO₂ d'origine industrielle. Cependant, d'autres activités industrielles contribuent notablement aux émissions de CO₂ tels que le traitement du pétrole et du gaz, la production de ciment, les raffineries, la production du fer et de l'acier et l'industrie sidérurgie, la pétrochimie ...

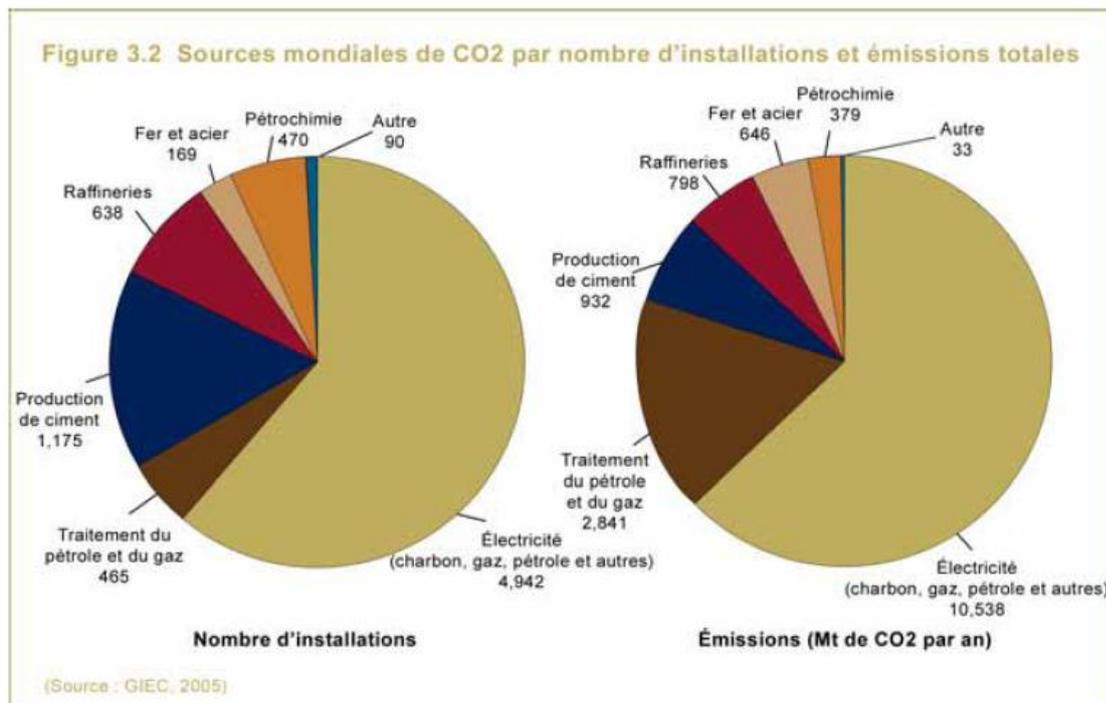


Figure 44. Répartition des émissions annuelles supérieures à 100 kT d'équivalent CO₂ par secteur industriel (GIEC, 2005)

Actuellement, la production d'électricité, surtout à partir du charbon, apparaît comme la meilleure possibilité d'application du CSC à long terme à cause de l'abondance des réserves mondiales de charbon et du profil des émissions de CO₂ de cette industrie. C'est sur ce segment du secteur énergétique que la CSC aurait la plus grande incidence même si d'autres secteurs industriels semblent intéressants pour le développement de cette technologie : production d'hydrogène, fabrication d'engrais...

En France, le CO₂ émis ne provient que partiellement des rejets industriels (30%⁷³). Ces rejets sont localisés géographiquement et représentent des volumes importants ce qui peut faciliter leur captage et leur stockage.

1.2 Composition des gaz d'émissions des différents secteurs industriels concernés

a) Transformation d'énergie et procédés de combustion

La Figure 44 présentée ci-dessus indique que le secteur de l'énergie contribue fortement aux émissions de CO₂. La production d'électricité, les raffineries, le traitement du pétrole et du gaz participent ainsi à plus de 75% des émissions industrielles de CO₂. Le reste est imputable aux secteurs de production de ciment, de la sidérurgie et de la pétrochimie. Les phénomènes de combustion développés par les différentes industries impliquées, ainsi que les différents composés finaux émis, doivent faire l'objet d'une certaine attention afin de comprendre la composition des gaz en amont et en aval du procédé de captage du CO₂.

Le fait de brûler des combustibles fossiles, de la biomasse ou des produits dérivés met en œuvre différentes réactions qui se traduisent par la création de composés gazeux et particulaires. De manière générale, en sortie de combustion, on peut observer :

- les produits finaux de la combustion tels que le dioxyde de carbone (CO₂), la vapeur d'eau (H₂O) résultant des structures des molécules organiques des combustibles et l'oxygène (O₂) qui est un comburant ;
- les imbrûlés de combustion tels que le monoxyde de carbone (CO), les composés organiques volatils (COV) et les particules en suspensions (TSP) résultant du caractère imparfait du phénomène ;
- les substances émises du fait de la présence d'éléments chimiques particuliers dans les combustibles (soufre, azote, métaux lourds, chlore...). Leur production et leur émission peut être variable du fait des conditions opératoires et des caractéristiques des équipements impliqués dans le procédé de combustion (oxydes d'azote, polychlorodibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes - PCDD/F, hydrocarbures aromatiques polycycliques - HAP...).

La proportion de ces composés chimiques dans le gaz émis varie selon les caractéristiques du combustible, la nature de l'équipement de combustion, les conditions de fonctionnement de la chambre de combustion, les dispositifs

⁷³ le reste étant réparti en environ 25% pour le transport routier, environ 15% pour l'agriculture et la forêt, environ 20% pour le résidentiel et le tertiaire et 10% d'origine diverse (CITEPA, 2009)

d'épuration, etc. L'importance de l'impact de ces différents paramètres sur les concentrations mesurées à l'émission varie selon la nature des composés considérés (à l'exception des dispositifs d'épuration qui jouent systématiquement un rôle majeur).

Tableau 13. Influence de certains paramètres sur les émissions industrielles (CITEPA, 2009)

Substance	Caractéristiques du combustible	Nature de l'équipement	Conditions de fonctionnement	Dispositifs d'épuration
Métaux lourds SO ₂ – CO ₂	+++	+	+	+++
NOx – COV CO – N ₂ O HAP – Dioxines Poussières	+	++	+++	+++

+++ forte ou très forte ++ significative + peu ou pas

Une approche par secteurs d'activités industrielles peut être développée en premier lieu afin de définir un profil d'émission générique de composés chimiques à l'émission. Dans le cadre de cette approche, il serait pertinent de pouvoir prendre en compte les paramètres mentionnés dans le *Tableau 13*. Néanmoins, les informations nécessaires semblent difficilement accessibles (nature de l'équipement, conditions de fonctionnement...). De ce fait, afin d'évaluer les émissions gazeuses de différents types d'industries, nous nous baserons principalement sur la composition des combustibles.

b) Caractéristiques et composition des combustibles

L'estimation des émissions de toute source consommant des combustibles fossiles, de la biomasse et des autres produits divers valorisés thermiquement nécessite de connaître leurs caractéristiques (composition, pouvoir calorifique). Les caractéristiques des combustibles sont variables en fonction de leur composition (type) mais également de leur origine. Néanmoins, une bonne connaissance de leur composition peut permettre l'évaluation du facteur d'émission pour certaines substances :

- le SO₂, sur la base de la composition du combustible qui peut être variable, au sein d'un même type de combustible, d'une année sur l'autre (origines différentes...); ce point rend parfois difficile la détermination de facteurs d'émissions,
- le CO₂, qui évolue peu d'une année sur l'autre et qui est directement déduit du facteur d'émission et du pouvoir calorifique inférieur du combustible (PCI); les émissions de CO₂ issu de procédés de combustion doivent être différenciées des émissions de CO₂ issu d'autres procédés industriels ;

- les Eléments Traces Métalliques (ETM) ; il existe des valeurs moyennes de teneurs en ETM pour différents combustibles.

A partir de ces données, des facteurs d'émission E_s peuvent être calculés selon l'expression suivante :

$$E_s = \sum_{f=1}^{f=n} Q_f \times PCI_f \times FE_{s,f} \quad (3)$$

avec :

E_s : émission de la substance s

Q_f : quantité de combustible f consommé (en masse)

PCI_f : pouvoir calorifique inférieur du combustible f

$FE_{s,f}$: facteur d'émission de la substance s pour le combustible f

c) Calcul des émissions

La majorité des données relatives aux émissions, présentées ci-après, proviennent de statistiques globales et de facteurs d'émission choisis par des experts des secteurs concernés, en tenant compte de l'état courant des connaissances. Ces données sont intéressantes dans une optique de comparaison (exemple : évaluation des concentrations en CO₂ et en ETM).

D'autres données sont issues de mesures (approche individuelle sur source ponctuelle) ou de bilan de masse. Néanmoins, les données disponibles en plus grand nombre sont les facteurs d'émission.

Nous nous sommes donc basés en premier lieu sur l'information fournie par ce paramètre. Nous n'avons pas cherché à calculer les émissions en lien avec ces facteurs lorsque les données sur les quantités de combustibles utilisées étaient absentes. Les données de facteurs d'émission permettent d'évaluer les proportions des substances potentiellement émises à l'atmosphère (en dehors de la prise en compte de paramètres comme la nature de l'équipement, les dispositifs de traitement, les conditions de fonctionnement, etc.).

d) Production centralisée d'électricité

Les données présentes concernent la production d'électricité au moyen de combustibles fossiles, de biomasse et de produits valorisés pour leur contenu énergétique⁷⁴. Les installations peuvent être munies de chaudières (qui produisent 90% de l'électricité d'origine « thermique » en France), de turbines ou de moteurs.

Les données présentées correspondent à une production d'électricité par chaudière. Les émissions des centrales électriques sont estimées selon le logigramme présenté en Figure 45. Globalement, les facteurs d'émissions ont été largement utilisés dans les tableaux afin d'aborder les proportions des différentes substances présentes dans les gaz à l'émission.

⁷⁴ Il faut cependant rappeler que la part de combustibles fossiles dans la production électrique française n'est que de l'ordre de 10% (<http://www.actu-environnement.com/ae/news/507.php4>).

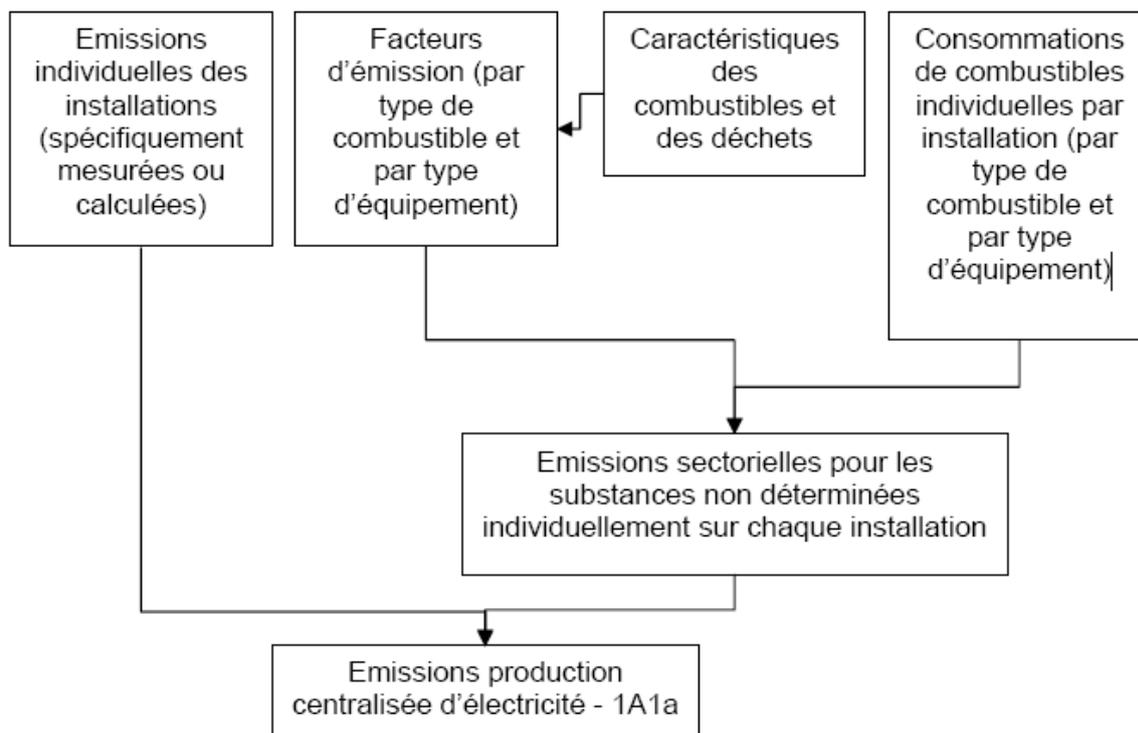


Figure 45. Logigramme du processus d'estimation des émissions des centrales thermiques (CITEPA, 2009)

En France, la filière thermique à flamme est la troisième source de production d'électricité. D'après le Tableau 14, l'émission de CO₂ par les centrales thermiques à chaudières est nettement plus importante que la production de CH₄, N₂O, SO₂, NO_x, Composé Organique Volatil Non Méthanique (COVNM), CO (un facteur souvent 1000 fois supérieur pour le CH₄, N₂O, les COVNM, CO). On constate également que le SO₂ et les NO_x sont, après le CO₂, les substances les plus émises par l'utilisation des combustibles. Par contre, les émissions de NH₃ sont faibles sauf en présence d'équipements d'épuration particuliers. Enfin, la combustion n'engendre pas de gaz fluorés à effet de serre.

Tableau 14. Facteurs d'émissions, basées sur la nature des combustibles, relatifs à la production d'électricité par chaudières de centrales thermiques (g / GJ) (CITEPA, 2009)

Combustibles	CO₂	CH₄	N₂O^{***}	SO₂	NO_x	COVNM	CO
Charbon à vapeur	95 000	0,6	3	599	De 95 à 340 ^{****}	1,5	14
Charbon sous-bitumineux	96 000	0,6	3	599	NP	1,5	14
Lignite	100 000	0,6	3	Valeurs spécifiques	NP	30	14
Coke de pétrole	96 000	0,7	NP	Valeurs spécifiques	NP	3	15
Fioul lourd HTS / TBTs	78 000 ^{**}	0,7	1,75	1 170 et 455	170 à 190	3	15
Fioul domestique	75 000	0,03	1,5	95	100	1,5	15
Gaz naturel type H (Lacq) / B (Groningue)	57 000	0,1	NP	0,5	60 à 75	2,5	19
Gaz de cokerie	47 000	0,3	1,75	530	NP	2,5	20
Gaz de hauts fourneaux	268 000	0,3	1,75	0	NP	1,5	20
Autres combustibles gazeux	Valeurs spécifiques	0,3	NP	Valeurs spécifiques	NP	2,5	20

Légende :

**** :** variable de + ou - 1 kg CO₂ / GJ selon la composition du combustible

***** :** à l'exception des installations munies de lits fluidisés

****** :** variable selon l'installation de traitement

NP : Non Précisé

D'après les données du Tableau 15, on constate que l'utilisation de certains combustibles implique également l'émission de métaux lourds. Leur présence et leur quantité dépendent de la nature des combustibles et de leur origine. Leur teneur à l'émission dépend pour partie de la nature des équipements thermiques et des dispositifs d'épuration. Les facteurs d'émissions présentés, issus de l'étude de Bouscaren (1996), datent de 1990 concernent l'inventaire de l'émission dans l'atmosphère de métaux lourds et de composés organiques persistants en France. Les concentrations émises en métaux lourds sont nettement inférieures aux émissions de CO₂. En effet, en termes de masse pour chaque combustible, les émissions en ETM représentent moins de 1% des émissions de CO₂ (entre 0,5 et 10 ppm).

Tableau 15 : Facteur d'émission en ETM, basées sur la nature de combustibles, relatives à la production d'électricité par chaudières de centrales thermiques (mg / GJ) (CITEPA, 2009)

Combustibles	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Charbon à vapeur	2,7	0,15	5,8	11,5	7,7	2,7	0,6	19,2
Charbon sous-bitumineux	2,7	0,15	5,8	11,5	7,7	2,7	0,6	19,2
Lignite	4,4	0,25	9,4	18,8	12,5	43,8	1	31,2
Coke de pétrole	4,5	1,25	8,5	2	700	9,3	4	25
Fioul lourd HTS-TBTs	4,5	1,25	8,5	2	700	9,3	4	25

D'après le Tableau 16, certains combustibles impliquent l'émission de Produits Organiques persistants - POP. Ces émissions dépendent de la présence de certains composés dans les combustibles (notamment le chlore et le fluor) ainsi que des conditions de fonctionnement et des dispositifs d'épuration. Ces émissions étant très sensibles au mode de fonctionnement, les facteurs d'émission sont accompagnés d'une forte incertitude mais constituent déjà une première information.

Les concentrations émises sont très nettement inférieures à celles du CO₂ (0,03 à 5 ppb). Néanmoins, le caractère toxique de ces substances nécessite leur prise en compte dans le cadre de l'évaluation des risques relatifs au stockage géologique du CO₂.

Tableau 16. Emissions en POP, basées sur la nature de combustibles, relatives à la production d'électricité par chaudières de centrales thermiques (µg / GJ) (CITEPA, 2009)

Combustibles	PCDD-F	B(a)P	B(b)F	B(k)F	IndPy	PCB	HXB
Charbon à vapeur	3,85.10 ⁻³	0,7	0,7	Nul	1,2	0,001	0,615
Charbon sous-bitumineux	3,85.10 ⁻³	0,7	0,7	Nul	1,2	0,001	0,615
Lignite	6,25.10 ⁻³	0,7	0,7	Nul	1,2	0,122	0,615
Coke de pétrole	2,5.10 ⁻³	Nul	Nul	Nul	Nul	0,015	NP
Fioul lourd HTS / TBTs	2,5.10 ⁻³	14	14	24	7	0,015	NP
Fioul domestique	NP	14	14	344	8	NP	NP

Légende :

PCDD-F = polychlorodibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes

B(a)P = benzo(a)pyrène

B(b)F = benzo(b)fluoranthène

B(k)F = benzo(k)fluoranthène

IndPy = Indeno[1,2,3-cd]pyrene

PCB = Polychloribiphényles

HXB = Hexachlorobenzène

NP = Non Précisé

INERIS DRS-10-100887-12619A

e) Raffinage du pétrole et installations de combustion

Les données présentées sont issues des installations de combustion utilisées pour le raffinage du pétrole brut ou de produits partiellement élaborés provenant d'autres raffineries. Il y a actuellement 14 raffineries en France dont une hors métropole. Les émissions du raffinage du pétrole (combustion) sont estimées selon le logigramme présenté ci-dessous (Figure 46). Globalement, les émissions individuelles des installations, les facteurs d'émissions et les émissions sectorielles sont suffisantes afin d'aborder les proportions des différents gaz émis.

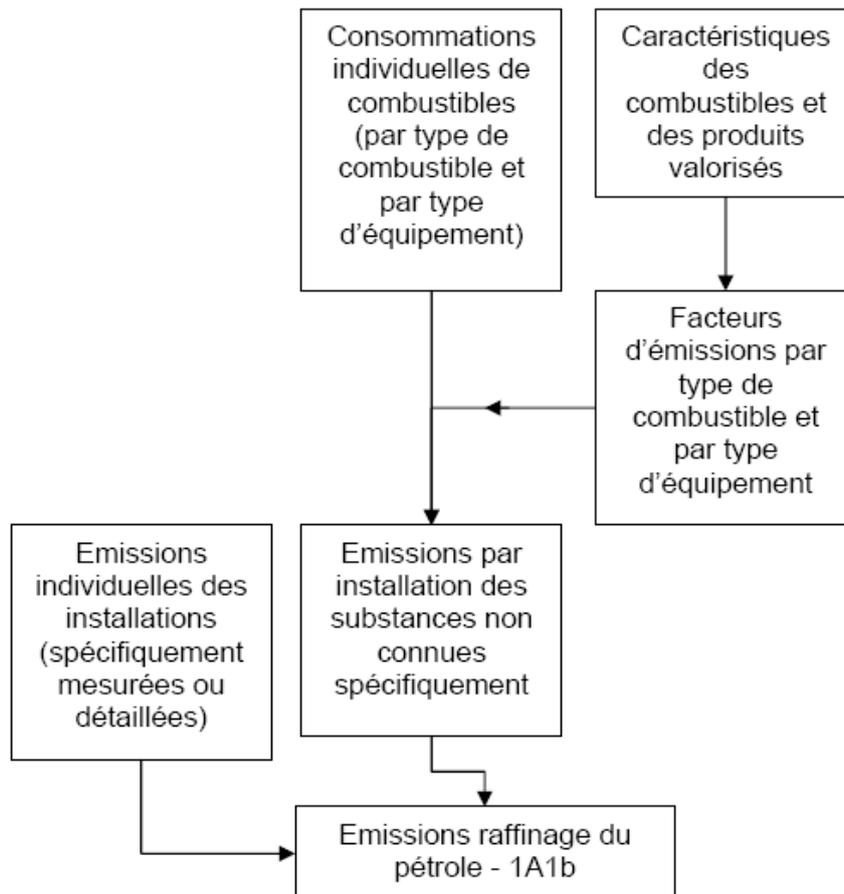


Figure 46. Logigramme du processus d'estimation des émissions liées au raffinage de pétrole (CITEPA, 2009)

Dans certains cas, du fait de l'utilisation de facteurs d'émission basés sur la nature et la composition des combustibles utilisés, les valeurs d'émission du Tableau 17 (raffinage et procédés de combustion pour le raffinage de pétrole) sont similaires à celles du Tableau 16 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (procédés de combustion liés à la production d'électricité) en ce qui concerne les émissions de CO₂, N₂O, NO_x, COVNM et CO. Les valeurs de SO₂ doivent être déterminées par des mesures directes fréquentes ou en continu ou par un bilan annuel de la consommation des combustibles et de leur teneur en soufre. Elles ne sont pas

INERIS DRS-10-100887-12619A

présentées dans le tableau suivant car elles peuvent être fortement variables pour un même type de combustible selon les années d'utilisation. Ces données devront être recherchées ultérieurement.

Tableau 17 : Emissions, basées sur la nature de combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaires à l'activité de raffinage du pétrole et aux procédés de combustion (g / GJ) (CITEPA, 2009)

Combustibles	CO₂	CH₄	N₂O	SO₂	NOx	COVNM	CO
Fioul lourd HTS / TBTs	78 000	3	1.75	NP	170 à 190	3	15
Fioul domestique	75 000	3	1.5	NP	100	1.5	15
Autres produits pétroliers (graisses...) sauf CHV	73 000	3	2.5	NP	NP	NP	NP
Combustibles Haute viscosité (CHV)	80 000	2.5	2.5	NP	170	3	15
Gaz naturel type H (Lacq) / B (Groningue)	57 000	2.5	2.5	NP	60 à 75	4	19
Gaz de pétrole liquéfié GPL /GPLc	64 000	2.5	2.5	NP	NP	NP	NP
Gaz de hauts fourneaux	268 000	2.5	1.75	NP	NP	NP	NP
Gaz de raffinerie / pétrochimie	56 000	2.5	1.75	NP	42	2.5	19

Légende :

NP : Non Précisé

Les émissions en Eléments Trace Métalliques - ETM sont estimées par l'intermédiaire de facteurs d'émission relatifs à chaque combustible utilisé, dont la composition est supposée constante au cours des années (Tableau 18). Elles sont nettement inférieures aux émissions de CO₂. Néanmoins, elles peuvent faire l'objet d'une certaine attention du fait de la toxicité des substances.

Tableau 18. Emissions en ETM, basées sur la nature des combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaire à l'activité de raffinage de pétrole (mg / GJ) (CITEPA, 2009)

Combustibles	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Fioul lourd HTS / TBTs	4.5	1.25	8.5	6.5	2	700	9.5	4	25
Combustibles Haute Viscosité (CHV)	4.5	1.25	8.5	6.5	2	700	9.5	4	25
Autres combustibles	Considérées comme nul ou négligeable								

Les émissions en produits organiques persistants (POP) sont estimées par l'intermédiaire de facteurs d'émission relatifs à chaque combustible utilisé, supposés constants au cours des années. Elles sont nettement inférieures aux émissions de CO₂ (selon un facteur supérieur à 10⁶) (Tableau 19). Néanmoins, elles peuvent faire l'objet d'une certaine attention du fait de la toxicité des substances. L'hexachlorobenzène (HXB) n'est pas supposé être émis par ce type d'activité.

Tableau 19. Emissions en POP, basées sur la nature des combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaires à l'activité de raffinage de pétrole (µg / GJ) (CITEPA, 2009)

Combustibles	PCDD-F	B(a)P	B(b)F	B(k)F	IndPy	PCB
Fioul lourd HTS / TBTs	2.5.10 ⁻³	0.01	0.05	0.02	0.01	15
Fioul domestique	NP	0.01	0.33	0.34	0.01	NP
Combustibles Haute viscosité (CHV)	NP	0.01	0.05	0.02	0.01	15
Autres	Nul ou négligeables					

Légende :

PCDD-F = polychlorodibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes

B(a)P = benzo(a)pyrène

B(b)F = benzo(b)fluoranthène

B(k)F = benzo(k)fluoranthène

IndPy = Indeno[1,2,3-cd]pyrene

PCB = Polychloribiphényles

NP : Non Précisé

f) Raffinage du gaz et installations de combustion

Les données présentées sont spécifiques des procédés de combustion nécessaires au raffinage du gaz. En France, il n'y a qu'une seule installation de ce type qui traite le gaz de Lacq (Figure 47).

INERIS DRS-10-100887-12619A

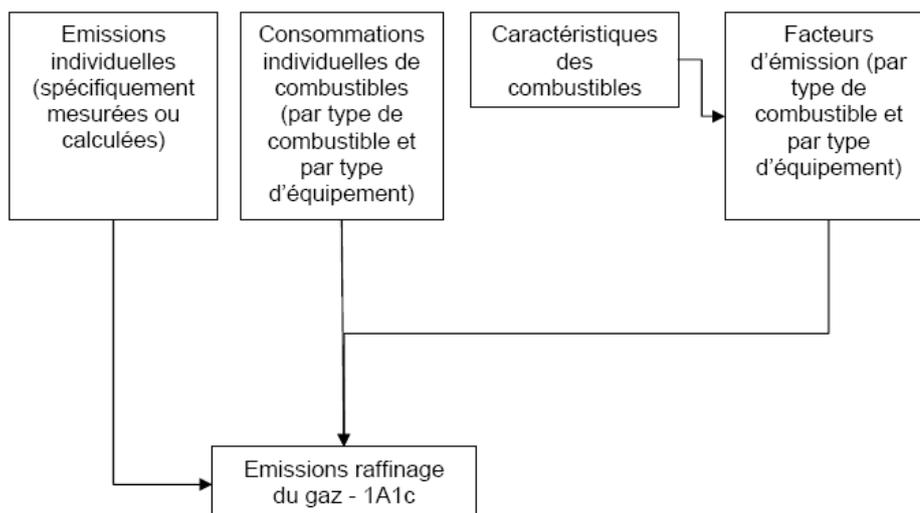


Figure 47. Logigramme du processus d'estimation des émissions liées au raffinage du gaz (CITEPA, 2009)

Les données présentées dans le Tableau 20 sont issues de facteurs émission à l'exception du SO₂ puisque les teneurs en soufre d'un même type de combustible peuvent être variables au cours des années.

Tableau 20 : Emissions, basées sur la nature de combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaires à l'activité de raffinage de gaz et aux procédés de combustion (g / GJ) (CITEPA, 2009)

Combustibles	CO ₂	CH ₄	N ₂ O***	SO ₂	NOx	COVNM	CO
Fioul lourd HTS / TBTS	78 000*	3	1.75	NP	170 à 190	3	15

Légende :

*** à l'exception des installations munies de lits fluidisés

TBTS : fioul lourd à Très Basse Teneur en Soufre HTS : fioul lourd à Haute Teneur en Soufre

COVNM : Composé Organique Volatil Non Méthanique

Les émissions en ETM sont estimées par l'intermédiaire de facteurs d'émission, supposés constants au cours des années, relatifs à chaque combustible utilisé (Tableau 21). Elles sont nettement inférieures aux émissions de CO₂. Néanmoins, elles peuvent faire l'objet d'une certaine attention du fait de la toxicité des substances.

Tableau 21. Emissions en ETM, basées sur la nature de combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaires à l'activité de raffinage de gaz et aux procédés de combustion (mg / GJ) (CITEPA, 2009)

Combustibles	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Fioul lourd HTS / TBTS	4.5	1.25	8.5	6.5	2	700	9.5	4	25

Légende : TBTS : fioul lourd à Très Basse Teneur en Soufre

INERIS DRS-10-100887-12619A

HTS : fioul lourd à Haute Teneur en Soufre

De même, les émissions en POP sont estimées par l'intermédiaire de facteurs d'émission, supposés constants au cours des années, relatifs à chaque combustible utilisé (Tableau 22). Elles sont nettement inférieures aux émissions de CO₂. Néanmoins, elles peuvent également faire l'objet d'une certaine attention du fait de la toxicité des substances. L'hexachlorobenzène n'est pas supposé être émis par ce type d'activité.

Tableau 22. Emissions en POP, basées sur la nature de combustibles, relatives aux procédés de combustion nécessaires à l'activité de raffinage de gaz et aux procédés de combustion (µg / GJ) (CITEPA, 2009)

Combustibles	PCDD-F	B(a)P	B(b)F	B(k)F	IndPy	PCB
Fioul lourd HTS / TBTS	2.5.10 ⁻³	0.014	0.052	0.014	0.007	1.5

Légende :

PCDD-F = polychlorodibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes

B(a)P = benzo(a)pyrène

B(b)F = benzo(b)fluoranthène

B(k)F = benzo(k)fluoranthène

IndPy = Indeno[1,2,3-cd]pyrene

PCB = Polychloribiphényles

TBTS : fioul lourd à Très Basse Teneur en Soufre

HTS : fioul lourd à Haute Teneur en Soufre

1.2 IMPURETES POUR D'AUTRES TYPES D'EMISSIONS

En complément des émissions et types de combustibles mentionnés dans la section précédente, des caractéristiques d'impuretés dans des gaz liées à quelques autres types d'activités sont présentées :

- l'émission d'une chaudière 1 fonctionnant au gaz naturel :
 - CO₂ : 8%
 - 8 HAP (fluoranthène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène) : 0,1 µg/mn³ ;
- l'émission d'une chaudière 2 fonctionnant au gaz naturel :
 - CO₂ : 8,5%
 - 8 HAP (fluoranthène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène) : 0,05 µg/mn³.
- l'émission d'un four de verrerie, fonctionnant au fioul lourd :
 - fluoranthène : 6639 ng/mn³
 - benzo(a)anthracène : 414 ng/mn³
 - benzo(a)pyrène : <1 ng/mn³
 - somme des 8 HAP : 7162 ng/mn³

INERIS DRS-10-100887-12619A

- le biogaz issu des résidus de fabrication de pâte à papier, blanchie au chlore (prélèvement par piquage dans une canalisation située au-dessus du méthaniseur) :
 - CO₂ : 79%
 - benzène : >0,2 mg/m³
 - naphthalène : 0,6 mg/m³
 - fluoranthène : 0,07 mg/m³
 - benzo(a)pyrène : < 0,005 mg/m³
 - trichloroéthylène : 35 mg/m³
 - tétrachloroéthylène : 15 mg/m³
 - mercure : 5 mg/m³
- les effluents gazeux émis par une installation de valorisation ou de destruction thermique de biogaz, sur un site disposant de 3 types d'installation : un moteur (groupe électrogène), une chaudière de chauffage central, une torchère à 900°C (type de torchère avec combustion en sortie de foyer non achevée) :
 - CO₂ : chaudière : 15,6 % ; groupe électrogène : 13.5 % ; torchère : 6% ;
 - Mercure : chaudière : <1 µg/mn³ ; groupe électrogène : 2,4 µg/mn³ ;
 - naphthalène : chaudière : 139122 ng/mn³ ; groupe électrogène : 8277 ng/mn³ ;
 - fluoranthène : chaudière : 1366 ng/mn³ ; groupe électrogène : 141 ng/mn³ ;
 - benzo(a)pyrène : chaudière : <9 ng/mn³ ; groupe électrogène : <9 ng/mn³.

2. Impuretés et concentrations au regard de certains procédés de captage du CO₂

La littérature relate peu de données concernant les impuretés et leur concentration en sortie des procédés de captage.

Un Inventaire des impuretés potentiellement co-injectables a été présenté par l'IFP en 2007 lors d'une « réunion technique » sur le CSC, pilotée par la DGEMP⁷⁵. Le Tableau 2, présent dans le corps du rapport et repris dans le Tableau 23 ci-après, indique les différentes impuretés, selon les principales méthodes de captage.

⁷⁵ Ex-DGEC (Direction Générale de l'Energie et de la Matière Première) au sein du ministère en charge de l'Industrie.

Tableau 23. Inventaire des impuretés potentiellement co-injectables (d'après IFP, 2007)

Capture from		Oxyfuel-combustion		Post-Combustion	IGCC	
Case		CO ₂ /SO ₂	CO ₂ -SO ₂		CO ₂ / H ₂ S	CO ₂ +H ₂ S
Component						
H ₂ O	vol%	0.141	0.141	0.141	0.140	0.140
CO ₂	vol%	91.611	90.284	99.802	97.845	95.616
Ar	vol%	5.702	5.619	0.021	0.050	0.049
O ₂	vol%	1.601	1.578	0.003	unknown	unknown
SO ₂	vol%	0.076	1.527	0.001		
NO	vol%	0.248	0.244	0.002	unknown	unknown
N ₂	vol%	0.612	0.603	0.021	0.030	0.030
H ₂	vol%				1.72	1.68
H ₂ S	vol%				0.01	2.28
Hydrocarbons	ppmv			30	unknown	unknown
CO	ppmv	unknown	unknown	10	1700	1700
CH ₄	ppmv				350	350
Mercaptants	ppmv				220	220
NH ₃	ppmv	Trace	Trace	unknown	30	30
HCN	ppmv	Trace	Trace		< 5	< 5
HCl	ppmv	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Hg	ppmv	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
Particulates	ppm	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Metals	ppm	Trace	Trace	Trace	Trace	Trace
MEA	ppm			unknown		

Ce tableau montre qu'il demeure des lacunes notamment pour les ETM (éléments trace métalliques) et les POP (polluants organiques persistants).

Peuvent être également citées les informations suivantes.

– Captage par post-combustion :

Cette pratique comporte une phase d'absorption sur la Mono-Ethanol-Amine (MEA). Dans le cadre de l'estimation de la composition d'un gaz d'émission et de ses interactions avec la MEA, sur la base d'une étude portant sur des données de la littérature et sur une centrale thermique à charbon, la présence des impuretés suivantes, Lee et *al.* (2009) relatent les impuretés suivantes :

- NO₂, SO₂, SO₃, HCl (formations de sels stables) avec MEA (déchet solide) ;

INERIS DRS-10-100887-12619A

- O₂ (dégradation par oxydation de la MEA) ;
- ETM dont du mercure (HgCl₂) avec un impact potentiel sur les eaux souterraines.

La composition des gaz d'émission interagissant avec la MEA est peu caractérisée dans la littérature disponible. De ce fait, les niveaux d'interaction entre les impuretés des gaz d'émissions et la MEA sont également peu renseignés, en raison de la difficulté d'estimer les impuretés et leur concentration dans le gaz d'émission (Lee, 2009). Les quelques données disponibles concernent essentiellement les impuretés suivantes : SO_x, NO_x, HCl et particules solides (Lee et *al.*, 2009 ; Rao et Rubin 2002).

– Captage par oxy-combustion :

Li et al. (2009) relatent, au sujet des impuretés présentes dans le CO₂ capté lors de l'oxycombustion, des gammes possibles de proportions après élimination de l'eau :

- gaz non condensables : N₂ (0-15%), O₂ (0-7%), Ar (0-5%), SO₂ (0-1,5%) ;
- aucune informations sur d'autres éléments pouvant être recensés dans les gaz d'émission tels que les ETM, PCB, HAP...

– Captage par antisublimation :

Quelques informations (El Hitti, 2009) indiquent la présence de :

- N₂, O₂, Ar
- SO₂ (jusqu'à 800 ppm)
- poussières (50 mg/Nm³)
- COV et HAV sont captés dans les unités de condensation.

ANNEXE C

**Éléments relatifs aux effets toxicologiques des substances chimiques
traitées dans l'étude**

Les informations et des données toxicologiques utilisées pour l'identification du potentiel dangereux des substances chimiques proviennent de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents, comme :

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) ; site web : <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>

WHO / OMS (World Health Organisation / Organisation Mondiale de la Santé) et son programme ICPS (International Program on Chemical Safety) ; site web : <http://www.inchem.org/pages/ehc.html>

La classification des substances pour leurs effets cancérigène et génotoxique provient des banques de données suivantes :

Union Européenne avec l'inventaire EINECS (European Inventory of Existing Commercial Substances) ; site web : <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>

IARC / CIRC (International Agency for Research on Cancer / Centre International de Recherche sur le Cancer) ; site web : <http://www.inchem.org/pages/iarc.html>

US EPA (United States Environmental Protection Agency) et son programme IRIS (Integrated Risk Information System) ; site web : <http://www.epa.gov/iris/>

CADMIUM (n° CAS du cadmium élémentaire : 7440-43-9)

Exposition aiguë

Par inhalation, une intoxication aiguë sévère par les fumées de cadmium induit une pneumonie chimique ainsi qu'une irritation pulmonaire sévère accompagnée de dyspnée, de cyanose et de toux. Parmi les personnes ayant développé une pneumonie chimique, la mort est observée dans 15 à 20% des cas. Chez l'homme, les symptômes observés après une exposition par voie orale au cadmium et à ses dérivés sont : une gastro-entérite avec des crampes gastriques, des vomissements et des diarrhées. Les décès après une exposition orale sont rares. Cependant une intoxication mortelle a été observée suite à l'ingestion volontaire de 5 g d'iodure de cadmium.

Chez l'animal, les CL₅₀ et les DL₅₀ varient en fonction de l'espèce et du composé du chrome. Par ingestion, le cadmium possède une toxicité aiguë qui varie en fonction de sa forme chimique. Les composés peuvent être classés par ordre croissant de toxicité : sulfure de cadmium, cadmium en poudre, oxyde de cadmium, sulfate de cadmium et chlorure de cadmium.

Exposition chronique

Des études chez les salariés exposés au cadmium par inhalation et des études menées chez la population générale après avoir ingéré de la nourriture contaminée par du cadmium ont montré que le principal organe cible était le rein. L'exposition chronique au cadmium entraîne l'apparition d'une néphropathie irréversible pouvant évoluer vers une insuffisance rénale. Une dégénérescence des cellules tubulaires rénales se manifeste précocement, elle est suivie par une

INERIS DRS-10-100887-12619A

réaction inflammatoire interstitielle puis une fibrose. Des troubles respiratoires sont rapportés pour des expositions cumulées par inhalation et atteignant des niveaux élevés ; les niveaux d'exposition étaient compris entre 30 et 13 277 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{an}$. Ces troubles sont essentiellement liés aux effets irritants des particules de cadmium. Ils correspondent à une diminution de la capacité respiratoire, de l'odorat, la survenue de rhinite, de bronchite et d'emphysème. Des atteintes du squelette sont également observées chez des salariés exposés par inhalation et pour des concentrations n'induisant pas de lésions rénales. Les femmes sont plus sensibles que les hommes et les femmes enceintes ou allaitantes sont atteintes plus précocement en raison des besoins accrus en calcium. Il est probable que le cadmium soit également à l'origine de neuropathies périphériques. Cette observation a été réalisée chez une population de retraités ayant été exposés au cadmium au cours de leur activité professionnelle. Par voie orale, outre les atteintes rénales, le cadmium induit des atteintes du squelette liées à une interférence avec le métabolisme du calcium pour les expositions au cadmium aux concentrations les plus élevées. Une excrétion excessive du calcium induit de l'ostéoporose, avec des douleurs osseuses intenses. Ces troubles constituent une partie des signes de la maladie de « Itaï-Itaï » observée au Japon chez les populations exposées au cadmium lors de la consommation de riz contaminé.

Pour leur caractère cancérigène, l'Union Européenne a classé le chlorure de cadmium, l'oxyde de cadmium et le sulfate de cadmium en catégorie 2 (substance devant être assimilée à des substances cancérigènes pour l'homme). Le sulfure de cadmium a été classé en catégorie 3 (substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles). L'IARC / CIRC a classé en 1993 le cadmium en groupe 1 (l'agent est cancérigène pour l'homme). L'US EPA (IRIS) a classé en 1987 le cadmium en classe B1 (substance probablement cancérigène pour l'homme).

Chez l'homme, l'exposition par inhalation au cadmium induit des cancers pulmonaires et des cancers de la prostate. L'exposition par voie orale entraîne des cancers hépatiques et des cancers de la prostate.

Concernant son caractère génotoxique, le chlorure de cadmium est classé en catégorie 2 par l'Union Européenne (substance devant être assimilée à des substances mutagènes pour l'homme). L'oxyde, le sulfate et le sulfure de cadmium n'ont pas été classés génotoxiques par l'Union Européenne.

Chez l'homme, les rares études disponibles ont montré que le cadmium n'avait pas incidence sur la fertilité. Ces études confirment les conclusions du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France basées sur des études plus anciennes et qui considèrent que prises dans leur ensemble les données laissent penser que l'exposition modérée à long terme au cadmium a un impact faible sur la fertilité chez l'homme.

Chez l'animal, les expositions au cadmium par voie orale ou par inhalation, ont montré que le cadmium est un toxique du développement qui induit des effets tels qu'une diminution du poids des fœtus (pour les expositions aux concentrations les plus élevées), des effets neuro-développementaux ou des effets tératogènes. Ces derniers sont retrouvés à des niveaux d'exposition correspondant à une toxicité maternelle sévère.

INERIS DRS-10-100887-12619A

MERCURE (n° CAS du mercure élémentaire : 7439-97-6)

Exposition aiguë

Chez l'homme les principaux symptômes consécutifs à une exposition par inhalation au mercure métallique sont des convulsions, une diminution de l'activité motrice et des réflexes musculaires, des maux de tête, un électroencéphalogramme anormal et des effets sur l'appareil respiratoire. Il faut noter que des cas de réactions allergiques survenant 24 à 48 heures après la pose d'un amalgame dentaire ont été décrits. Chez l'homme, l'estimation de la dose mortelle de mercure par voie orale se situe entre 10 et 60 mg/kg.

Par inhalation chez l'animal, l'exposition à 28,8 mg/m³ de vapeurs de mercure métallique pendant 1 à 20 heures provoque des troubles pulmonaires, cardiaques, gastro-intestinaux, hépatiques et rénaux. Par voie orale, les valeurs de DL₅₀ pour les dérivés organiques et inorganiques du mercure varient de 10 à 40 mg/kg. Les symptômes observés sont généralement des chocs cardio-vasculaires, une déficience rénale aiguë et de sérieux dommages du tractus gastro-intestinal.

Exposition chronique

Les études chez l'animal seront très peu citées car les données disponibles chez l'homme sont nombreuses et bien documentées.

Mercure élémentaire

La plupart des données proviennent d'enquêtes épidémiologiques réalisées chez des salariés. Chez l'homme exposé au mercure élémentaire, la voie d'absorption principale est l'inhalation. Les effets principalement rencontrés sont alors des atteintes du système nerveux central (tremblements, irritabilité, concentration intellectuelle et troubles de la mémoire, diminution de la capacité psychomotrice et de la neurotransmission). L'exposition par inhalation, à long terme au mercure élémentaire, montre que le rein est aussi un organe cible. Enfin, un cas rapporté d'enfant après une exposition au mercure élémentaire décrit une allergie cutanée et un syndrome des ganglions lymphatiques muco-cutanés.

Mercure inorganique

Chez l'homme, par inhalation, l'exposition au mercure inorganique est associée à une protéinurie, et parfois à une néphropathie qui pourrait être d'origine immunitaire. Une exposition par voie orale au mercure inorganique entraîne principalement des atteintes rénales qui ne manifestent pas une nécrose tubulaire pouvant conduire à une insuffisance rénale aiguë et au décès.

Mercure organique (méthylmercure)

La voie orale est la voie d'absorption principale. Le cerveau est le principal organe cible d'une exposition par voie orale au mercure organique. Les fonctions sensorielles telles que la vue et l'ouïe et les zones du cerveau impliquées dans la coordination motrice sont généralement affectées. Les premiers symptômes observés sont une paresthésie (trouble de la sensibilité), un malaise général et une vision brouillée. Puis surviennent une restriction des champs visuels, la surdité, un défaut de parole, des troubles de la coordination musculaire. A dose

INERIS DRS-10-100887-12619A

très élevée, le mercure affecte aussi le système nerveux périphérique. A plusieurs reprises, la population générale a été l'objet d'empoisonnement par des composés du méthyl et de l'éthylmercure : au Japon, en Irak et au Canada.

Le mercure élémentaire, le mercure inorganique et le mercure organique n'ont pas fait l'objet d'une classification pour leur caractère cancérigène par l'Union Européenne. L'IARC / CIRC a classé en 1993 le mercure et les composés inorganiques en groupe 3 (l'agent ne peut être classé pour sa cancérogénicité pour l'homme), le méthylmercure a été classé en groupe 2B (l'agent pourrait être cancérigène pour l'homme). L'US EPA (IRIS) a classé en 1995 le chlorure mercurique et le méthylmercure en classe C (cancérigène possible pour l'homme).

Le mercure et ses dérivés n'ont pas été classés génotoxiques par l'Union Européenne.

Concernant l'effet du mercure élémentaire sur la reproduction et le développement chez l'homme, des études menées, sur des femmes enceintes, chez les dentistes et leur personnel, au Danemark, aux U.S.A., en Pologne, en Suède, en Union soviétique décrivent une augmentation des malformations congénitales et des avortements. De même, une diminution du poids des enfants à la naissance a été notée. Cependant, il semble que la relation entre l'exposition au mercure élémentaire et les effets sur la reproduction ne soit pas aussi évidente.

Chez l'animal, l'exposition à $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercure élémentaire entraîne une diminution du poids des rats et des fœtus.

Concernant le mercure inorganique, seule, une étude menée chez les femmes travaillant dans une fonderie, exposées à $80\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercure, a montré une augmentation des avortements spontanés.

Les études épidémiologiques menées à la suite des accidents qui ont eu lieu au Japon, en Irak, au Canada, en Nouvelle-Zélande, ont montré que le méthylmercure et l'éthylmercure provoquent des altérations du cerveau chez les enfants exposés in-utero. Les malformations les plus sévères (paralysie, retard de croissance, cécité) sont observées chez les enfants exposés pendant le second trimestre de la grossesse. Des études chez l'animal ont montré que le mercure organique est tératogène à des doses qui ne sont pas toxiques chez la mère. Ces effets se manifestent par un bec de lièvre et un retard d'ossification. L'exposition prénatale peut être associée à des troubles du comportement mais aussi à des modifications fonctionnelles du rein, du foie et du système immunitaire.

NICKEL (n° CAS du nickel élémentaire : 7440-02-0)

Exposition aiguë

Le composé du nickel ayant la plus forte toxicité aiguë est le tétracarbylnickel. Des salariés exposés par inhalation à du tétracarbylnickel (concentrations dans l'air supérieures à $50\ \text{mg}/\text{m}^3$) avec des périodes d'exposition variant de 30 minutes à plus de 2 heures ont développé lors de la phase immédiate de toxicité des maux de tête, des vertiges, des nausées, des vomissements, de l'insomnie et une irritabilité. La phase retardée de toxicité est essentiellement pulmonaire avec des douleurs constrictives dans la poitrine, une toux sèche, une dyspnée, une

INERIS DRS-10-100887-12619A

cyanose, une tachycardie, des symptômes gastro-intestinaux occasionnels, une sudation, des perturbations visuelles et une débilité. Des cas de décès ont été rapportés entre le troisième et le trentième jour suivant l'exposition. Un décès par syndrome de détresse respiratoire a été observé chez une personne qui pulvérisait du nickel. Pour la voie orale, une étude a rapporté le décès d'un enfant après ingestion accidentelle de 570 mg/kg de nickel (sous forme de sulfate de nickel). Un arrêt cardiaque est survenu 4 heures après l'ingestion. Des effets toxiques ont été observés chez des salariés ayant bu accidentellement de l'eau contaminée par du sulfate et du chlorure de nickel, et de l'acide borique. Les symptômes incluent des nausées, des vomissements, des diarrhées, des crampes abdominales, des maux de tête, et des sensations d'ébriété. Différentes études ont indiqué que l'administration d'une dose unique par voie orale de sulfate de nickel peut entraîner une exacerbation des symptômes de dermatite chez les sujets sensibilisés. Après une exposition cutanée au nickel, la dermatite de contact est l'effet le plus fréquemment rencontré dans la population générale.

Chez l'animal, les rats morts (4 sur 28) après une exposition par inhalation à 36,5 mg/m³ de nickel sous forme de sulfate de nickel pendant 2 heures présentaient des hémorragies sévères des poumons. Une augmentation de la susceptibilité aux infections aux streptocoques a été observée chez des souris exposées à 0,46 mg/m³ de nickel (sous forme de chlorure ou de sulfate) pendant 2 heures. Les données de toxicité aiguë du nickel par voie orale indiquent que les composés solubles du nickel (acétate, sulfate) sont plus toxiques que les composés moins solubles (monoxyde et disulfure de trinickel).

Exposition chronique

Les études chez l'homme indiquent que le système respiratoire est la cible principale de la toxicité du nickel par inhalation. Des cas d'asthme ont été décrits à la suite d'une exposition professionnelle au nickel. L'exposition par inhalation à des composés solubles du nickel (sulfate et chlorure) à une concentration moyenne de 0,75 mg/m³ de nickel induit une dysfonction des tubules rénaux. Chez 38 travailleurs exposés au nickel (composé non précisé), une augmentation significative des IgG, IgA et IgM ainsi qu'une diminution significative des IgE ont été observées. Ces modifications suggèrent que le système immunitaire a été stimulé par l'exposition au nickel. Par voie cutanée, l'allergie au nickel est l'allergie de contact la plus fréquente chez les femmes. L'exposition sensibilisante se produit le plus souvent par les produits de consommation, et plus particulièrement par les bijoux.

Chez l'animal, l'exposition par inhalation pendant deux ans de rats et de souris à du monoxyde de nickel, du disulfure de trinickel et du sulfate de nickel a entraîné des lésions respiratoires. Les lésions incluaient une augmentation du poids des poumons, une inflammation et/ou une fibrose des poumons. L'exposition au disulfure de trinickel induit également chez les rats une diminution du poids corporel. Une atrophie de l'épithélium olfactif a été observée avec le sulfate de nickel et des atteintes rénales ont été observées après une exposition à 2 mg/m³ de monoxyde de nickel et à 0,73 mg/m³ de disulfure de trinickel. Une hyperplasie des ganglions lymphatiques bronchiques a été observée avec le monoxyde nickel, le disulfure de trinickel et le sulfate de nickel. Par voie orale, l'exposition à du chlorure de nickel pendant 91 jours induit des pneumonies, une diminution du gain

INERIS DRS-10-100887-12619A

de poids corporel d'au moins 10% et une diminution du poids du cœur. Le sulfate de nickel administré par voie orale pendant deux ans chez des rats Wistar et des chiens Beagle induit de l'emphysème, une diminution du taux d'hématocrite, une atteinte rénale et une augmentation du poids du foie chez les chiens ainsi qu'une augmentation du poids du cœur, une diminution du gain de poids corporel d'au moins 10% et une diminution du poids du foie chez le rat.

En ce qui concerne leur caractère cancérigène, le dioxyde de nickel, le disulfure de trinickel, le monoxyde de nickel, le sulfure de nickel et le trioxyde de di-nickel sont classés par l'Union Européenne dans la catégorie 1 (substances que l'on sait être cancérigènes pour l'homme). Le nickel, le carbonate de nickel, le tétracarbonylnickel, le dihydroxyde de nickel et le sulfate de nickel sont classés dans la catégorie 3 (substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles). L'IARC / CIRC en 1990 a classé les composés du nickel dans le groupe 1 (cancérigène pour l'homme) et le nickel métallique dans le groupe 2B (probablement cancérigène pour l'homme). L'US EPA a classé en 1991 le disulfure de trinickel et les poussières d'affinerie de nickel dans la classe A (substances cancérigènes pour l'homme) et le tétracarbonylnickel dans la classe B2 (substance probablement cancérigène pour l'homme).

Chez l'homme, les cancers les plus souvent rencontrés après une exposition au nickel sont les cancers du poumon et du nez.

Le nickel et ses composés n'ont pas été classés génotoxiques par l'Union Européenne.

Il n'existe pas d'étude chez l'homme concernant les effets induits par le nickel sur la reproduction et le développement après une exposition par voie orale ou cutanée. Il a été observé chez des femmes exposées par inhalation en milieu professionnel à du sulfate de nickel une augmentation du taux d'avortement spontané et du taux de malformations par rapport aux femmes non exposées.

Chez l'animal, par inhalation le nickel est très peu toxique pour la reproduction et le développement. Par voie orale, l'exposition au nickel augmente la proportion par portée de morts-nés ou de décès rapide après la naissance et le nombre d'avortements spontanés. Aucun effet tératogène du nickel n'a été signalé.

PLOMB (n° CAS du plomb élémentaire : 7439-92-1)

Le plomb existe majoritairement sous sa forme inorganique.

Exposition aiguë

Chez l'homme, l'intoxication aiguë est actuellement rare et se fait majoritairement par la voie orale. Les troubles digestifs sont parmi les symptômes les plus précoces d'une exposition aiguë au plomb par voie orale. Ces symptômes se traduisent par l'apparition de fortes coliques associées à des douleurs et à des crampes abdominales, ainsi qu'à des vomissements. Les enfants présentent en plus des coliques, des signes de constipations sévères, souffrent d'anorexie et de vomissements par phases intermittentes. L'atteinte rénale a été également décrite par différents auteurs, et plusieurs s'accordent à mentionner l'apparition de lésions tubulaires. La sévérité des lésions peut aller jusqu'à entraîner la mort des sujets

INERIS DRS-10-100887-12619A

exposés, mais l'administration rapide d'un traitement rend en principe les effets réversibles. En cas d'atteinte sévère, des lésions au niveau du système nerveux central se manifestent cliniquement par une encéphalopathie convulsive et un coma pouvant conduire à la mort. Plutôt rares chez l'adulte et uniquement pour des plombémies extrêmement élevées, ces manifestations sont plus fréquemment rencontrées chez l'enfant pour des intoxications conduisant à des plombémies pouvant varier de 900 à 8 000 µg/l. Des séquelles neurologiques ou psychomotrices graves ont été décrites chez les enfants. Des atteintes hépatiques ont parfois été observées chez des enfants présentant des signes d'intoxication aiguë par le plomb.

Chez l'animal, les études de toxicité aiguë au plomb et à ses dérivés inorganiques sont très limitées. Les doses ou concentrations létales ne sont pas connues. Les rares études (essentiellement par voie orale) mentionnent des atteintes hématologiques, rénales, immunologiques et neurologiques.

Exposition chronique

Chez l'homme, si l'exposition par ingestion prédomine dans la population générale, et l'inhalation en milieu professionnel, ces deux voies sont le plus souvent indiscernables l'une de l'autre. Pour pallier la difficulté qui consiste à identifier ces différentes voies et sources d'exposition, les effets du plomb chez l'homme sont identifiés à partir de la dose interne de plomb mesurée dans le sang (plombémie).

Les effets les plus souvent rencontrés lors d'une exposition au plomb sont les effets sur le système nerveux central. Chez l'adulte, les intoxications chroniques sévères (plombémies supérieures à 1 500 µg/l) se traduisent par une encéphalopathie saturnique grave, heureusement devenue très rare en milieu professionnel. Pour des intoxications moins importantes (plombémies inférieures à 1 000 µg/l) des troubles d'ordre neurologique ont été observés chez l'adulte comme chez l'enfant : irritabilité, troubles du sommeil, anxiété, perte de mémoire, confusion, sensation de fatigue. Chez l'enfant, on observe un effet sur le développement cérébral et les fonctions cognitives. Des troubles du comportement portant en particulier sur l'hyperactivité, l'inattention, l'impulsivité sont également souvent associés à plombémies supérieures à 110 µg/l. La toxicité neurologique du plomb est particulièrement préoccupante chez l'enfant. Le plomb entraîne également des effets sur le système nerveux périphérique. Le plus souvent il s'agit d'atteintes mineures représentées par une symptomatologie essentiellement subjective : paresthésie, faiblesse musculaire, crampes, etc. Le plomb induirait également une réduction de la vitesse des conceptions nerveuses. Le plomb induit aussi des effets hématologiques, un des effets classiquement rencontré est l'anémie. Plusieurs enquêtes épidémiologiques en milieu professionnel, où prédomine l'exposition par inhalation, ont mis en évidence un excès de mortalité par insuffisance rénale chez les sujets qui avaient subi des expositions chroniques intenses au plomb. Les lésions qui se développent se caractérisent notamment par la présence de tissu interstitiel fibrotique, une atrophie glomérulaire et tubulaire qui conduisent à une altération irréversible de la fonction rénale.

Des études réalisées en milieu professionnel ont montré que le plomb peut exercer un effet dépresseur sur la glande thyroïde. Par contre, des résultats surprenants montrent l'absence d'effet du plomb sur la thyroïde chez les enfants, y compris pour des plombémies supérieures à 600 µg/l. Les enfants sont, par contre, la cible privilégiée des effets du plomb sur la croissance de l'os. Plusieurs études mettent en évidence une corrélation négative entre plomb d'une part, poids, taille et périmètre thoracique des enfants d'autre part, y compris pour des expositions très faibles. Les effets du plomb sur le système immunitaire se manifestent essentiellement par une réduction du pourcentage et de la valeur absolue des cellules T (CD3+) et cellules T helper (CD4+) observée chez des sujets ayant des plombémies supérieures à 250 µg/l et pouvant atteindre 1 000 µg/l.

Les études chez l'homme concernant les effets induits par le plomb étant très bien documentées, les données disponibles chez l'animal ne seront pas indiquées ici.

Concernant leur caractère cancérigène, les chromates, les sulfochromates et les sulfochromates molybdates de plomb sont classés en catégorie 3 par l'Union Européenne (substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation satisfaisante). L'arséniate de plomb est classé en catégorie 1 par l'Union Européenne (substance cancérigène pour l'homme). L'IARC / CIRC a classé en 1980 le plomb et ses dérivés inorganiques en groupe 2B (les agents pourraient être potentiellement cancérigènes pour l'homme). Les chromates et arséniates de plomb ont été classés en groupe 1 par l'IARC / CIRC en 1987 (les agents sont cancérigènes pour l'homme) et les composés organiques en groupe 3 (les agents ne peuvent être classés pour leur cancérogénicité pour l'homme). L'US EPA (IRIS) a classé en 1989 le plomb et ses dérivés en groupe B2 (les substances pourraient être potentiellement cancérigène pour l'homme).

Chez l'homme une conjonction de données indique qu'une exposition professionnelle pourrait être associée à un risque accru de cancer bronchique ou du rein (pour des expositions de longue durée).

Le plomb et ses dérivés n'ont pas été traités pour leur caractère génotoxique par l'Union Européenne.

Chez l'homme, la fertilité semble être affectée par l'exposition paternelle au plomb (réduction de la production des spermatozoïdes). Chez les femmes ayant une plombémie moyenne de 150 µg/l, plusieurs études n'ont montré aucune augmentation du risque d'avortement spontané comparativement à un groupe témoin. Cependant, une baisse de fécondité a pu être associée à un groupe de femmes qui présentait des plombémies comprises entre 290 et 500 µg/l. La comparaison de deux groupes de femmes avec des plombémies moyenne de 190 et 6 µg/l confirme l'absence de lien entre la durée de gestation, le poids à la naissance et l'exposition prénatale au plomb. Par contre, des études longitudinales ont mis en exergue le lien entre l'exposition prénatale, consécutive à la mobilisation du plomb contenu dans l'os de la mère, et le développement psychomoteur des enfants de 3 mois à 2 ans. Ce type d'études confirme également les effets à long terme d'une exposition au plomb en période postnatale

INERIS DRS-10-100887-12619A

sur le développement psychomoteur et la fonction cognitive de l'enfant. Enfin, des malformations du tube neural ont récemment pu être associées à la consommation d'eau contenant 10 µg/l, ou plus, de plomb et à une déficience en acide folique et en zinc.

Les effets du plomb et de ses dérivés sur la reproduction et le développement chez l'animal ne seront pas indiqués ici car ces effets sont bien documentés chez l'homme.

Benzo[a]pyrène (n° CAS : 50-32-8)

Chez l'homme, aucune donnée concernant les effets induits spécifiquement par une exposition aiguë ou chronique au benzo[a]pyrène n'est disponible.

Exposition aiguë

Chez la souris, les DL₅₀ mesurées par voie orale sont supérieures à 16 000 mg/kg. Chez le rat, la DL₅₀ par voie sous-cutanée est de 50 mg/kg.

Exposition chronique

Aucune donnée n'est disponible par inhalation.

Par voie orale, le benzo[a]pyrène induit des troubles rénaux et hépatiques. Des rats exposés par voie orale à des doses de 50 ou de 150 mg/kg de benzo[a]pyrène quotidiennement pendant quatre jours présentent une diminution de l'activité des enzymes hépatiques.

Par voie cutanée, le benzo[a]pyrène induit des allergies de la peau. Une hypersensibilisation de contact a été observée chez le cobaye sensibilisé avec 250 µg de benzo[a]pyrène, deux à trois semaines avant une exposition de 24 heures à des solutions de benzo[a]pyrène (concentration entre 0,001 et 1 %). Des effets analogues ont été observés chez la souris.

Pour son caractère cancérigène, le benzo[a]pyrène a été classé en catégorie 2 par l'Union Européenne (le benzo[a]pyrène doit être assimilé à des substances cancérigènes pour l'homme), en groupe 2A par l'IARC / CIRC en 1987 (l'agent est probablement cancérigène pour l'homme) et en classe B2 par l'US EPA en 1994 (la substance est probablement cancérigène pour l'homme).

En ce qui concerne son caractère génotoxique, le benzo[a]pyrène est classé par l'Union Européenne en catégorie 2 (substance devant être assimilée à des substances mutagènes pour l'homme).

Le benzo[a]pyrène est embryotoxique chez la souris et des études ont montré que le benzo[a]pyrène induisait une toxicité sur la reproduction des animaux. L'administration de benzo[a]pyrène chez les souris en gestation induit une augmentation de la stérilité des jeunes souris. Chez les rats femelles exposés au benzo[a]pyrène par la nourriture, une diminution du nombre de gestation a été constatée à 500 mg/kg.j de benzo[a]pyrène pendant treize semaines.

ANNEXE D

Valeurs de gestion réglementaires et autres valeurs guides

Les valeurs réglementaires de gestion de la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine

La qualité de l'eau destinée à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales est réglementée en France par les articles R1321-1 à D1321-68 du Livre III du Code de la Santé Publique (CSP) intitulé Protection de la Santé et Environnement, Titre II Sécurité Sanitaire des eaux et des aliments, section I Eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles. Ces articles du Code de la Santé Publique codifient depuis mai 2003 le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles. Ils ont pour la plupart été modifiés par le décret n° 2007-49 du 11 janvier 2007 (publié au JO le 12 janvier 2007) relatif à la sécurité sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine et ses arrêtés ministériels d'application. L'article R1321-2 du Code de la Santé Publique (modifié par l'article 1^e du décret n° 2007-49) définit la conformité de l'eau destinée à la consommation humaine à l'exclusion des eaux conditionnées. Il renvoie à l'arrêté d'application du 11 janvier relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique. Deux types de valeurs sont présentés dans cet arrêté⁷⁶.

- Les limites de qualité (partie I de l'annexe I de l'arrêté du 11-01-07), qui définissent la conformité de l'eau (Art. R. 1321-2). Les paramètres concernés (chimiques et microbiologiques) sont ceux qui peuvent « *représenter un danger pour la santé humaine* ». Un dépassement de ces valeurs entraîne la mise en place rapide de mesures correctives.
- Les références de qualité (partie II de l'annexe I de l'arrêté du 11-01-07) qui sont des valeurs indicatives établies à des fins de suivi des installations de production et de distribution de l'eau et d'évaluation des risques pour les personnes (Art. R. 1321-3 du CSP). Elles concernent notamment des indicateurs de qualité témoins du fonctionnement des installations de production et de distribution d'eau.

Les références de qualité (partie II de l'annexe I de l'arrêté du 11-01-07) qui sont des valeurs indicatives établies à des fins de suivi des installations de production et de distribution de l'eau et d'évaluation des risques pour les personnes (Art. R. 1321-3 du CSP). Elles concernent notamment des indicateurs de qualité témoins du fonctionnement des installations de production et de distribution d'eau.

Le tableau ci-après liste les limites de qualité en vigueur pour les substances chimiques potentiellement présentes dans les eaux destinées à la consommation humaine (limites s'appliquant aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux conditionnées).

⁷⁶ La principale différence entre la notion de « limite » et la notion de « référence » se traduit dans la façon de gérer les situations de non-conformité.

Limites de qualité pour les substances chimiques dans l'eau destinée à la consommation humaine à l'exclusion des eaux conditionnées

Source : Annexe I de l'arrêté du 11-01-2007

Paramètres chimiques ⁽¹⁾	Limites de qualité (µg/L)	Notes
Acrylamide	0,1	La limite de qualité se réfère à la concentration résiduelle en monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau.
Antimoine	5	
Arsenic	10	
Baryum	700	
Benzène	1	
Benzo[a]pyrène	0,01	
Bore	1 000	
Bromates	10	La valeur la plus faible possible inférieure à cette limite doit être visée sans pour autant compromettre la désinfection.
Cadmium	5	
Chlorure de vinyle	0,5	La limite de qualité se réfère également à la concentration résiduelle en monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau.
Chrome	50	
Cuivre	2 000	
Cyanures totaux	50	
1,2-dichloroéthane	3	
Epichlorhydrine	0,1	La limite de qualité se réfère à la concentration résiduelle en monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau.
Fluorures	1 500	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	0,1	Pour la somme des composés suivants : benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[ghi]pérylène, indéno[1,2,3-cd]pyrène
Mercure total	1	
Nickel	20	
Nitrates	50 000 et [NO ₃]/50 000 + [NO ₂]/3000 <1	
Nitrites	500	En sortie des installations de traitement, la concentration en nitrites doit être inférieure ou égale à 100 µg/l.
Pesticides (par substance individuelle)	0,10	Par « pesticides », on entend : – les insecticides organiques ; – les herbicides organiques ; – les fongicides organiques ; – les nématocides organiques ; – les acaricides organiques ; – les algicides organiques ; – les rodenticides organiques ;
Aldrine, dieldrine, heptachlore, heptachlorépoxyde (par substance individuelle).	0,03	

INERIS DRS-10-100887-12619A

Paramètres chimiques ⁽¹⁾	Limites de qualité (µg/L)	Notes
		<ul style="list-style-type: none"> – les produits antimoisissures organiques ; – les produits apparentés (notamment les régulateurs de croissance) et leurs métabolites, produits de dégradation et de réaction pertinents.
Total Pesticides	0,50	Par « Total Pesticides », on entend la somme de tous les pesticides individualisés détectés et quantifiés.
Plomb	10	<p>La limite de qualité est fixée à 25 µg/L jusqu'au 25 décembre 2013. Les mesures appropriées pour réduire progressivement la concentration en plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine au cours de la période nécessaire pour se conformer à la limite de qualité de 10 µg/L sont précisées aux articles R1321-55 et R1321-49 (arrêté d'application).</p> <p>Lors de la mise en œuvre des mesures destinées à atteindre cette valeur, la priorité est donnée aux cas où les concentrations en plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine sont les plus élevées.</p>
Sélénium	10	
Tétrachloroéthylène et trichloroéthylène	10	Somme des concentrations des paramètres spécifiés.
Total trihalométhanes	100	La valeur la plus faible possible inférieure à cette valeur doit être visée sans pour autant compromettre la désinfection. Par Total trihalométhanes on entend la somme de : chloroforme, bromoforme, dibromochlorométhane et bromodichlorométhane.
Turbidité (en NFU)	1	La limite de qualité est applicable au point de mise en distribution, pour les eaux visées à l'article R 1321-37 et pour les eaux d'origine souterraine provenant de milieux fissurés présentant une turbidité périodique importante et supérieure à 2 NFU. En cas de mise en œuvre d'un traitement de neutralisation ou de reminéralisation, la limite de qualité s'applique hors augmentation éventuelle de turbidité due au traitement.

Les valeurs réglementaires dans l'air ambiant extérieur

Le 27 septembre 1996, le Conseil européen a adopté une directive (96/62/CE) concernant l'évaluation de la qualité de l'air et sa gestion. Cette directive introduisait le cadre pour le développement de la législation communautaire de surveillance de la qualité de l'air.

Au niveau national, la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie n° 96-1236 (LAURE) du 30 décembre 1996 transpose en droit français la directive communautaire 96/62/CE du Conseil du 27 septembre 1996 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant extérieur. Elle est aujourd'hui intégrée dans le livre II du Code de l'Environnement intitulé *Milieux physiques*, Titre II, *Air et Atmosphère*⁷⁷.

Trois des directives « filles » ont été transposées en droit français par les deux décrets suivants :

- Le décret n° 98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites, modifié par le décret n° 2002-213 du 15 février 2002 portant transposition des directives 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 et 2000/69/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 novembre 2000. Il concerne le dioxyde d'azote, les particules fines et les particules PM10, l'ozone, le dioxyde de soufre, le benzène et le plomb.
- Le décret n° 2003-1085 du 12 novembre 2003, portant transposition de la directive 2002/3/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 février 2002. Ce décret modifie le décret n° 98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. Ce décret qui concerne l'ozone n'est pas considéré dans cette étude.

Ces décrets sont codifiés dans le Code de l'Environnement, notamment dans l'article R 221-1 qui fixe les différentes limites de qualité

L'article R221-1 du Code l'Environnement modifié par le décret 2008-1152 du 7 novembre 2008 fixe pour chaque substance les objectifs de qualité de l'air, les seuils d'alerte, les seuils de recommandation et d'information et les valeurs limites pour la surveillance de la qualité de l'air et les valeurs cibles. Les différentes valeurs sont définies comme suit :

- **Les seuils d'alerte** : c'est un niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé de l'ensemble de la population ou de dégradation de l'environnement justifiant l'intervention de mesures d'urgence (R.221-1, C.env.) ;
- **Les valeurs limites** : c'est le niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère fixé sur la base des connaissances scientifiques à ne pas dépasser dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets

⁷⁷ Articles L124-4 ; L220-1 ; L220-2 ; L221-1 à 6 ; L222-1 à 7 ; L223-1 ; L223-2 ; L224-1,2,4 ; L225-1 ; L225-2 ; L226-1 à 11 et L228-1.

nocifs de ces substances sur la santé humaine ou sur l'environnement dans son ensemble (R.221-1, C.env.) ;

- **Les valeurs cibles** : un niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère fixé dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou sur l'environnement dans son ensemble, à atteindre, dans la mesure du possible, dans un délai donné (R.221-1, C.env.) ;
- **Les objectifs de qualité** : il s'agit d'un un niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère à atteindre à long terme, sauf lorsque cela n'est pas réalisable par des mesures proportionnées, afin d'assurer une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement dans son ensemble (R.221-1, C.env.) ;
- **Les seuils de recommandation et d'information** un niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine des groupes particulièrement sensibles de la population rendant nécessaires des informations immédiates et adéquates (R.221-1, C.env.).

Chaque valeur réglementaire dans l'air fixée au niveau européen ou au niveau national est associée à une référence temporelle. Il s'agit dans tous les cas de valeurs moyennes intégrées sur des périodes de référence pertinentes pour les effets considérés. Pour chaque valeur, l'expression du volume doit être ramenée aux conditions de température et de pression suivantes : 293°K et 101,3 kPa.

Les valeurs de gestion de la qualité de l'air en vigueur, en France, au 7 novembre 2008 sont présentées dans le tableau de la page suivante.

La directive 2008/50/CE du parlement européen et du conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe impose pour la première fois des valeurs en matière de PM 2,5 ces valeurs ne seront invocables qu'à l'expiration du délai de transposition de la directive à savoir le 11 juin 2010.

Normes françaises de qualité de l'air : R221-1 C.env.

Substance	Type de valeur	Valeur en µg/m ³	Remarques/ précisions	
Dioxyde d'azote (NO₂)	Objectif de qualité	40	en moyenne annuelle	
	Valeurs limites pour la Protection de la Santé Humaine	200 ⁽¹⁾	en moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 175 h/an	<i>Centile 98</i>
		210 en 2009 (200 en 2010)	en moyenne horaire à ne pas dépasser plus de 18 h/an	<i>Centile 99,8</i>
		42 en 2009 (40 en 2010)	en moyenne annuelle	
	VL pour la protection de la végétation	30	en moyenne annuelle d'oxydes d'azote (NO _x)	
	Seuil de recommandation et d'information	200	en moyenne horaire	
Seuils d'alerte	400 ⁽²⁾	en moyenne horaire sur 3 h consécutives		
Dioxyde de soufre (SO₂)	Objectif de qualité	50	en moyenne annuelle	
	Valeurs limites pour la Protection de la Santé Humaine	350	en moy. horaire à ne pas dépasser plus de 24 h/an	<i>Centile 99,7</i>
		125	en moy. journalière à ne pas dépasser plus de 3 j/an	<i>Centile 99,2</i>
	Valeur limite pour la protection des écosystèmes	20	en moyenne annuelle et en moyenne sur la période du 1 ^{er} octobre au 31 mars	
	Seuil de recommandation et d'information	300	en moyenne horaire	
Seuils d'alerte	500	en moyenne horaire sur 3 heures consécutives		
Monoxyde de carbone (CO)	VL pour la protection de la santé humaine	10 000	pour le maximum journalier de la moyenne glissante sur 8 heures	
Ozone (O₃)	Objectif de qualité pour la protection de la santé humaine	120	Maximum journalier sur 8 heures, calculé sur une année civile ⁽⁵⁾	
	Objectif de qualité pour la protection de la végétation	6000	Par heure en AOT40 ⁽⁶⁾ calculé à partir des valeurs enregistrées sur une heure de mai à juillet	

Substance	Type de valeur	Valeur en µg/m ³	Remarques/ précisions		
	Valeurs limites pour la Protection de la Santé Humaine	120	pour le maximum journalier de la moyenne sur 8 heures ⁽⁷⁾ à ne pas dépasser plus de 25 jours par année civile en moyenne calculée sur 3 ans ⁽⁸⁾ . Cette valeur cible est applicable à compter de 2010 ⁽⁹⁾ .		
	Valeur limite pour la protection de la végétation	18000	par heure en AOT40, calculées à partir des valeurs sur 1 heure de mai à juillet en moyenne calculée sur 5 ans ⁽⁸⁾ . Cette valeur cible est applicable à compter de 2010 ⁽⁹⁾ .		
	Seuil de recommandation et d'information	180	en moyenne horaire.		
	Seuils d'alerte pour la mise en œuvre progressive des mesures d'urgence	1 ^{er} seuil	240	en moyenne horaire dépassé pendant trois heures consécutives.	
		2 ^e seuil	300	en moyenne horaire dépassé pendant trois heures consécutives.	
3 ^e seuil		360	en moyenne horaire.		
Particules (PM10)	Objectif de qualité	30	en moyenne annuelle		
	Valeurs limites pour la Protection de la Santé Humaine	50 ⁽³⁾	en moy. journalière à ne pas dépasser plus de 35 j/an	<i>Centile 90,4</i>	
		40	en moyenne annuelle		
	Seuil d'information	80	en moyenne sur 24 heures	Valable uniquement en île de France (décret 2007-21277)	
	Seuil d'alerte	125	en moyenne sur 24 heures		
Plomb (Pb)	Objectif de qualité	0,25	en moyenne annuelle		
	Valeur limite	0,5	en moyenne annuelle		
Benzène	Objectif de qualité	2	en moyenne annuelle		
	VL pour la protection de la santé humaine	6 en 2009 (5 en 2010)	en moyenne annuelle		
Métaux lourds et HAP	Arsenic	0,006	Valeurs cibles à compter du 31 décembre 2012 Moyenne, calculée sur une année civile, du contenu total de la fraction		

Substance	Type de valeur	Valeur en µg/m ³	Remarques/ précisions
(Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)	Cadmium	0,005	PM10. Le volume d'échantillonnage se réfère aux conditions ambiantes. Les concentrations en arsenic, cadmium, nickel et benzo(a)pyrène correspondent à la teneur totale de ces éléments et composés dans la fraction "PM10". Cette fraction est constituée de particules qui passent dans un orifice d'entrée calibré tel que défini dans la norme NF EN 12341 avec un rendement de séparation de 50 % pour un diamètre aérodynamique de 10 microns m.
	Nickel	0,020	
	Benzo(a)pyrène	0,001	

Notes du tableau ::

- (1) Cette valeur limite est applicable jusqu'au 31/12/2009.
- (2) La valeur est abaissée à 200 µg/m³ en moyenne horaire si la procédure d'information et de recommandation pour le dioxyde d'azote a été déclenchée la veille et le jour même et que les prévisions font craindre un nouveau risque de déclenchement pour le lendemain.
- (3) Ces valeurs ne s'appliquent qu'à la part des concentrations non liée à des événements naturels. On définit par " événements naturels " les événements suivants : éruptions volcaniques, activités sismiques, activités géothermiques, feux de terres non cultivées, vents violents ou remise en suspension atmosphérique ou transport de particules naturelles provenant de régions désertiques.
- (4) Le ministre chargé de l'environnement fixe par arrêté la liste des sites pour lesquels la valeur limite de 0,5 µg/m³ en moyenne annuelle s'applique à compter du 01/01/2010.
- (5) Le maximum journalier de la moyenne sur 8 heures est sélectionné après examen des moyennes glissantes sur 8 heures, calculées à partir des données horaires et actualisées toutes les heures. Chaque moyenne sur 8 heures ainsi calculée est attribuée au jour où elle s'achève : la première période considérée pour le calcul sur un jour donné sera la période comprise entre 17 heures la veille et 1 heure le jour même et la dernière période considérée pour un jour donné sera la période comprise entre 16 heures et minuit le même jour.
- (6) L'"AOT40", exprimé en micro g/m³ par heure, est égal à la somme des différences entre les concentrations horaires supérieures à 80 micro g/m³ (soit 40 ppb) et 80 micro /m³ en utilisant uniquement les valeurs sur une heure mesurées quotidiennement entre 8 heures et 20 heures, durant une période donnée.
- (7) Le maximum journalier de la moyenne sur 8 heures est sélectionné après examen des moyennes glissantes sur 8 heures, calculées à partir des données horaires et actualisées toutes les heures. Chaque moyenne sur 8 heures ainsi calculée est attribuée au jour où elle s'achève, autrement dit, la première période considérée pour le calcul sur un jour donné sera la période comprise entre 17 heures la veille et 1 heure le jour même ; la dernière période considérée pour un jour donné sera la période comprise entre 16 heures et minuit le même jour.
- (8) Si les moyennes sur 3 ou 5 ans ne peuvent pas être déterminées sur la base d'une série complète et continue de données annuelles, les données annuelles minimales requises pour juger de la conformité avec les valeurs cibles seront les suivantes :
 - pour la protection de la santé humaine : des données valides relevées pendant 1 an ;
 - pour la protection de la végétation : des données valides relevées pendant 3 ans.
- (9) La conformité avec les valeurs cibles sera évaluée à partir de cette date : 2010 sera la première année dont les données seront utilisées pour calculer la conformité sur les 3 ou 5 années suivantes, selon le cas.

INERIS DRS-10-100887-12619A

Annexe XIV de la Directive 2008/50/CE : valeur cible et valeur limite pour les PM2.5

		Valeur en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Période de calcul de la moyenne	Date à laquelle la valeur doit-être respectée
Valeur Cible		25	Année civile	1 ^{er} janvier 2010
Valeur limite	Phase 1	25 ⁽¹⁾	Année civile	1 ^{er} janvier 2015
	Phase 2 ⁽²⁾	20	Année civile	1 ^{er} janvier 2020

(1) 20 % le 11 juin 2008, diminuant le 1^{er} janvier suivant puis tous les douze mois par tranches annuelles égales, pour atteindre 0 % au 1^{er} janvier 2015

(2) Phase 2 — la valeur limite indicative sera révisée par la Commission, en 2013, à la lumière des informations complémentaires sur l'impact sanitaire et environnemental, la faisabilité technique et l'expérience acquise en matière de valeur cibles dans les États membres

Dans les propositions pour un deuxième Plan National Santé-Environnement (PNSE2) 2009 – 2013 (8 avril 2009) qui reprennent les travaux du Grenelle de l'environnement, un objectif de réduction a été pris. Il élargit le cadre de l'action à toutes les sources et à l'ensemble des particules fines. Ainsi, en 2010, les concentrations dans l'air en particules de diamètre moyen de 2,5 μm (PM 2,5) devront tendre vers une teneur de 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (valeur cible). Cette valeur devenant obligatoire en 2015 si ces propositions viennent à être adoptées. A terme, l'objectif sera d'atteindre la recommandation de l'OMS de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de particules fines dans l'air.

Valeurs guides dans l'air intérieur de l'AFSSET

Il n'existe pas à l'heure actuelle de valeur réglementaire pour la gestion de la qualité de l'air intérieur en France. Toutefois, afin de répondre aux objectifs du Plan National Santé Environnement (PNSE), dans le cadre de l'action prioritaire visant notamment à « mieux connaître les déterminants de la qualité de l'air intérieur », l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET) s'est autosaisie en 2004 afin d'élaborer des valeurs guides pour la qualité de l'air intérieur. Le document cadre méthodologique des travaux menés depuis lors par un groupe de travail copiloté avec le Centre scientifique et technique du bâtiment, a été mis en ligne le 3 septembre 2007⁷⁸. Il définit la notion de « valeur guide air intérieur » (VGAI) et présente la démarche qui a conduit au choix des polluants à traiter en priorité, basée sur les hiérarchisations existantes de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) et du groupe de travail européen INDEX. Enfin, ce document décrit la méthode, fondée exclusivement sur des critères sanitaires comme, par exemple, les valeurs toxicologiques de référence, développée pour choisir des VGAI qui pourront être appliquées en France (AFSSET, 2007a).

Des valeurs guides ont déjà été mise en place pour le formaldéhyde, le monoxyde de carbone, le benzène, le trichloréthylène, le naphthalène et le tétrachloroéthylène.

Il convient de surveiller l'état d'avancement du Grenelle 2, en effet le projet de loi fixe un principe de surveillance de la qualité de l'air intérieur dans des lieux recevant du public ou des populations sensibles, dont les dispositions devraient mises en œuvre par décret.

Elles n'ont pas de statut réglementaire, mais seront comparées à titre indicatif aux concentrations observées dans la présente étude.

Valeurs guides de la qualité de l'air intérieur
Source : [AFSSET 2007-a, 2009-a, 2009-b, 2010]

Substance (date)	Valeur Guide ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Formaldéhyde (2007)	VGAI court terme : 50 (sur 2 h) VGAI long terme : 10 (exposition chronique)
Monoxyde de carbone (2007)	10 000 (sur 8 h) 30 000 (sur 1 h) 60 000 (sur 30 min) 100 000 (sur 15 min) Intervention pour un diagnostic (recherche de source) dès que la teneur en CO dépasse $10\,000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~ 10 ppm) pendant plus d'une minute.
Benzène (2008)	VGAI long terme : - Pour les effets non cancérogènes : 10 pour une durée d'exposition supérieure à un an. - Pour les effets cancérogènes : o 2 pour une durée d'exposition « vie entière », correspondant à un excès de risque de 10^{-5} o 0,2 pour une durée d'exposition « vie entière »,

⁷⁸ Sur le site Internet de l'AFSSET à l'adresse : http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/027042903425718773350058472815/valeurs_guides_qualite_air_interieur_methodologie.pdf

	<p>correspondant à un excès de risque de 10^{-6}.</p> <p><u>VGAI intermédiaire</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 20 en moyenne sur un an pour les effets non cancérogènes prenant en compte des effets cumulatifs du benzène. <p><u>VGAI court terme</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 30 en moyenne sur 14 jours pour les effets non cancérogènes prenant en compte des effets cumulatifs du benzène.
Trichloroéthylène (2009)	<p><u>VGAI long terme</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pour les effets cancérogènes : <ul style="list-style-type: none"> o 20 pour une durée d'exposition « vie entière », correspondant à un excès de risque de 10^{-5} o 2 pour une durée d'exposition « vie entière », correspondant à un excès de risque de 10^{-6}. <p><u>VGAI intermédiaire</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 800 en moyenne sur un an pour les effets non cancérogènes.
Naphtalène (2009)	<p><u>VGAI long terme</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pour les effets non cancérogènes : 10 pour une durée d'exposition supérieure à un an.
Tétrachloroéthylène (2010)	<p><u>VGAI long terme</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pour les effets non cancérogènes : 250 pour une durée d'exposition supérieure à un an.

VGAI court terme si l'effet critique apparaît après une courte durée d'exposition (15 min, 1h,..), généralement unique et à un niveau de concentration important ;

VGAI long terme si l'effet critique apparaît suite à une exposition continue à long terme à une substance ou si l'effet critique est observé suite à une bioaccumulation de la substance dans l'organisme ;

VGAI intermédiaire si l'effet critique apparaît après des temps d'exposition intermédiaires.

ANNEXE E

**Exemples de concentrations observées dans l'air ambiant intérieur et
extérieur issues de la littérature
(extrait de l'étude EUREKA)**

Concentrations moyennes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dans différents environnements issues de la littérature
 La liste des substances est donnée par ordre alphabétique

substance	Environnement (France sinon signalé)	concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
benzène	<i>air extérieur</i>	
	milieu urbain	4 à 6 (Zdanévitch <i>et al.</i> , 2001)
	agglomérations de Lille, Roubaix, Tourcoing	0,5 à 6,2 (INERIS, 2000)
	Nancy	2,7 à 5,5, moyenne de 4,4 (Gonzalez-Flesca <i>et al.</i> , 1999)
	étude nationale française	minimum inférieur à la limite de détection de 0.4, médiane inférieure à la limite de quantification de 1,1, 75 ^{ème} percentile de 1,6, maximum de 7 (Observatoire de l'air intérieur, 2006)
	sites industriels	moyenne de 2, avec un maximum à 7,5 (LCSQA, 2005)
	<i>air intérieur</i>	
	Nancy	4,1 à 37,0, moyenne de 10,8 (avec la présence probable de sources de benzène dans les bâtiments eux-mêmes) (Gonzalez-Flesca <i>et al.</i> , 1999)
	Marseille	1,9 à 15,2, moyenne de 5,9 en hiver ; 0,8 à 9,0, moyenne de 4,1 en été (Observatoire de l'air intérieur, 2004)
	air intérieur de logements et bureaux parisiens	0,5 à 49, moyenne de 4,1 pour les domiciles ; 0,5 à 26, moyenne de 3,5 pour les bureaux (Observatoire de l'air intérieur, 2004)
	air intérieur de logements, étude nationale française (chambre principale ou pièce assimilée)	minimum inférieur à la limite de détection de 0.4, médiane de 2,1, 75 ^{ème} percentile de 3,3, maximum de 22,8 (Observatoire de l'air intérieur, 2006)
air intérieur de logements, étude nationale française (garage communiquant avec le logement)	minimum inférieur à la limite de détection de 0.4, médiane de 4,4, 75 ^{ème} percentile de 9,3, maximum de 30,0 (Observatoire de l'air intérieur, 2006)	

substance	Environnement (France sinon signalé)	concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
naphtalène	<i>air extérieur</i>	
	Italie du Nord (1983-1984)	moyenne de 11 (Verschueren, 1997)
	Pays-Bas (hivers 1981-1983)	médiane < 0,3 (Verschueren, 1997)
	<i>air intérieur</i>	
	Europe	1 à 4 (cité dans Afsset 2009-b)
	Allemagne	Maximum de 4,9 (mesures sur 555 logements investigués de 2003 à 2006, dont seulement 7% avaient une concentration en naphtalène supérieure à la LQ de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (GerES (2008) cité dans Afsset 2009-b)
	Italie du Nord (1983-1984)	moyenne de 2 (Verschueren, 1997)
	Pays-Bas (hivers 1981-1983)	médiane < 0,3 (Verschueren, 1997)
tétrachloroéthylène	<i>air extérieur</i>	minimum inférieur à la limite de détection de 0,4, médiane inférieure à la limite quantification de 1,2, 75 ^{ème} percentile de 1,4, maximum de 17,7 (Observatoire de l'air intérieur 2006)
	<i>air intérieur</i> de logements (chambre principale ou pièce assimilée)	minimum inférieur à la limite de détection de 0,4, médiane de 1,4, 75 ^{ème} percentile de 2,7, maximum de 684,3 (Observatoire de l'air intérieur 2006)
	<i>air intérieur</i> de logements (garage communiquant avec le logement)	minimum inférieur à la limite de détection de 0,4, médiane inférieure à la limite quantification de 1,2,, 75 ^{ème} percentile médiane < LQ de 1,2, maximum de 8,2 (Observatoire de l'air intérieur 2006)
trichloroéthylène ⁷⁹	<i>air extérieur</i> : - urbain en Europe	Concentrations moyennes varient de 0,7 à 2,5; 5 à 15 (étendue) (OMS, 2000) et 3,6; 26,3 (maximum) (Fernandez-Villarrenaga et al., 2004)
	- Italie du Nord (1983-1984)	minimum < 1 ; moyenne = 8 ; maximum = 24 (Verschueren, 1997)
	- Pays-Bas (hivers 1981-1983)	médiane < 2 ; maximum = 2 (Verschueren, 1997)
	- France	minimum inférieur à la limite de détection de 0,4, médiane inférieure à la limite quantification de 1,0, 75 ^{ème} percentile de 1,2, maximum de 38,7 (Observatoire de l'air intérieur 2006)
	<i>air intérieur</i> de bâtiments :	Concentrations moyennes varient de 1,4 à 7,4 (OMS, 2000)
	- Italie du Nord (1983-1984)	Minimum < 1 ; moyenne = 18 ; maximum = 86 (Verschueren, 1997)
- Pays-Bas (hivers 1981-1983)	Médiane < 2 ; maximum = 30 (Verschueren, 1997)	
<i>air intérieur</i> de logements (chambre principale ou pièce assimilée)	minimum inférieur à la limite de détection de 0,4, médiane de 1,0, 75 ^{ème} percentile de 1,6, maximum de 4087,2 (Observatoire de l'air intérieur 2006)	
<i>air intérieur</i> de logements (garage communiquant avec le logement)	minimum inférieur à la limite de détection de 0,4, médiane inférieure à la limite quantification de 1,0, 75 ^{ème} percentile de 1,2, maximum de 239,8 (Observatoire de l'air intérieur 2006)	

⁷⁹ Les concentrations en air ambiant en trichloroéthylène, peuvent fluctuer de manière importante sur des périodes relativement courtes selon la force de la source d'émission, les variations de vitesse et direction de vent et de la photodécomposition (INERIS, 2005).

ANNEXE F

Tableaux de synthèse des calculs des ratios massiques des impuretés (extrait de l'étude EUREKA)

Impuretés prises en compte dans le CO2 injecté

Substance	Limites de qualité pour les substances chimiques dans l'eau destinée à la consommation humaine à l'exclusion des eaux conditionnées ; Annexe I de l'arrêté du 11-01-2007 (µg/L)	Charbon à vapeur			Charbon sous-bitumineux			Lignite			Coke de pétrole			Fioul lourd HTSS / TBTs		
		mg CO2 / GJ*	ratio massique des impuretés	ratio X/Seuil de potabilité	mg CO2 / GJ*	ratio massique des impuretés	ratio X/Seuil de potabilité	mg CO2 / GJ*	ratio massique des impuretés	ratio X/Seuil de potabilité	mg CO2 / GJ*	ratio massique des impuretés	ratio X/Seuil de potabilité	mg CO2 / GJ*	ratio massique des impuretés	ratio X/Seuil de potabilité
		9,50E+07			9,60E+07			1,00E+08			9,60E+07			7,80E+07		
antimoine	5															
arsenic	10	2,7	2,84211E-08	2,84	2,7	2,8125E-08	2,81	4,4	4,4E-08	4,40	4,5	4,6875E-08	4,69	4,5	5,7692E-08	5,77
cadmium	5	0,15	1,57895E-09	0,32	0,15	1,5625E-09	0,31	0,25	2,5E-09	0,50	1,25	1,3021E-08	2,60	1,25	1,6026E-08	3,21
Chrome	50	5,8	6,10526E-08	1,22	5,8	6,04167E-08	1,21	9,4	9,4E-08	1,88	8,5	8,8542E-08	1,77	8,5	1,0897E-07	2,18
cuivre	2000															
mercure total	1	11,5	1,21053E-07	121,05	11,5	1,19792E-07	119,79	18,8	1,88E-07	188,00	2	2,0833E-08	20,83	2	2,5641E-08	25,64
nickel	20	7,7	8,10526E-08	4,05	7,7	8,02083E-08	4,01	12,5	1,25E-07	6,25	700	7,2917E-06	364,58	700	8,9744E-06	448,72
plomb	10	2,7	2,84211E-08	2,84	2,7	2,8125E-08	2,81	43,8	4,38E-07	43,80	9,3	9,6875E-08	9,69	9,3	1,1923E-07	11,92
sélénium	10	0,6	6,31579E-09	0,63	0,6	6,25E-09	0,63	1	1,00E-08	1,00	4	4,1667E-08	4,17	4	5,1282E-08	5,13
tétrachloroéthylène et trichloroéthylène	10															
total trihalométhanes (somme chloroforme, bromoforme, dibromochlorométhane, bromodichlorométhane)	100															
	0															
benzène	1															
benzo(a)pyrène	0,01	0,0007	7,36842E-12	0,74	0,0007	7,29167E-12	0,73	0,0007	7E-12	0,70	Nul			0,014	1,7949E-10	17,95
cyanures totaux	50															
1,2 dichloroéthane	3															
HAP (benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)peryène, indéno(1,2,3-cd)pyrène) (*)	0,1	0,0019	2E-11	0,20	0,0019	1,97917E-11	0,20	0,0019	1,9E-11	0,19	Nul			0,045	5,7692E-10	5,77

Légende

: les cellules sur fond jaune indiquent les substances traitées
 (*) : les données issues des émissions (cf. section 4.3) ne caractérisant que 3 de ces HAP, nous avons assimilé en première approche les données de ces 3 HAP disponibles à celles des 4 HAP nécessaires au regard de la limite de qualité proposée.

émissions liées au raffinage du pétrole pour l'année 2007 (CITEPA, 2009)	Limites de qualité pour les substances chimiques dans l'eau destinée à la consommation humaine à l'exclusion des eaux conditionnées ; Annexe I de l'arrêté du 11-01-2007 (µg/L)	Fioul lourd HTSS / TBTs			Combustibles Haute viscosité (CHV)		
Substance		kg CO2 / GJ*	ratio massique des impuretés	ratio X/Seuil de potabilité	kg CO2 / GJ*	ratio massique des impuretés	ratio X/Seuil de potabilité
		78			80		
antimoine	5						
arsenic	10	4,50E-06	5,76923E-08	5,77	4,50E-06	5,625E-08	5,63
cadmium	5	1,25E-06	1,60256E-08	3,21	1,25E-06	1,5625E-08	3,13
Chrome	50	8,50E-06	1,08974E-07	2,18	8,50E-06	1,0625E-07	2,13
cuivre	2000	6,50E-06	8,33333E-08		6,50E-06	8,125E-08	
mercure total	1	2,00E-06	2,5641E-08	25,64	2,00E-06	2,50E-08	25,00
nickel	20	7,00E-04	8,97436E-06	448,72	7,00E-04	8,75E-06	437,50
plomb	10	9,50E-06	1,21795E-07	12,18	9,50E-06	1,1875E-07	11,88
sélénium	10	4,00E-06	5,12821E-08	5,13	4,00E-06	5,00E-08	5,00
tétrachloroéthylène et trichloroéthylène	10						
total trihalométhanes (somme chloroforme, bromoforme, dibromochlorométhane, bromodichlorométhane)	100						
	0						
benzène	1						
benzo(a)pyrène	0,01	1,4E-11	1,79487E-13	0,02	1,4E-11	1,75E-13	0,02
cyanures totaux	50						
1,2 dichloroéthane	3						
HAP (benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène) (*)	0,1	8,3E-11	1,0641E-12	0,01	7,84E-10	9,8E-12	0,10

Légende

 : les cellules sur fond jaune indiquent les substances traitées

(*) : les données issues des émissions (cf. section 4.3) ne caractérisant que 3 de ces HAP, nous avons assimilé en première approche les données de ces 3 HAP disponibles à celles des 4 HAP nécessaires au regard de la limite de la limite de qualité proposée.

Impuretés présentées traitées pour les impacts sanitaires

Substance	valeur guide air intérieur VGAI de l'AFSSET (µg/m3) long terme effet cancérigène correspondant excès de risque de 10-5 ou objectif de qualité, en moyenne annuelle (Normes françaises de qualité de l'air : R221-1 C.env.) pour le benzène	valeur guide air intérieur VGAI de l'AFSSET (µg/m3) long terme effet non cancérigène (exp. > 1 an)	valeur guide de l'OMS (µg/m3) pour exposition chronique (24h/j, 1 an)	Emissions liées au biogaz issu des résidus de fabrication de pâte à papier (prélèvement dans canalisation située au-dessus méthaniseur)	concentration de la substance (mg/m3)	concentration de la substance (mg/m3)	concentration de la substance (µg/m3)	ratio X/ VGAI de l'AFSSET, effet cancérigène ou objectif de qualité (Normes françaises de qualité de l'air : R221-1 C.env.) pour le benzène	ratio X/ VGAI de l'AFSSET ou valeur guide de l'OMS , effet non cancérigène	ratio X/°conc. environnement local témoin extérieur (OQAI, 2008) - min*	ratio X/°conc. environnement local témoin extérieur (OQAI, 2008) - médiane*	ratio X/°conc. environnement local témoin extérieur (OQAI, 2008) - max*	ratio X/°conc. environnement local témoin intérieur (OQAI, 2008) - min* ou valeur en Europe citée dans AFSSET (2009) pour le naphthalène	ratio X/°conc. environnement local témoin intérieur (OQAI, 2008) - médiane*	ratio X/°conc. environnement local témoin intérieur (OQAI, 2008) - max* ou valeur en Europe citée dans AFSSET (2009) pour le naphthalène
mercure					5,00E+00	6,33E+00	6,33E+03								
benzène	2				2,00E-01	2,53E-01	2,53E+02	1,27E+02		6,33E+02	2,30E+02	3,62E+01	6,33E+02	1,21E+02	1,11E+01
naphthalène		10			6,00E-01	7,59E-01	7,59E+02		7,59E+01				7,59E+02		1,90E+02
fluoranthène					7,00E-02	8,86E-02	8,86E+01								
benzo(a)pyrène					5,00E-03	6,33E-03	6,33E+00								
tétrachloroéthylène		250	250		1,50E+01	1,90E+01	1,90E+04		7,59E+01	4,75E+04	1,58E+04	1,07E+03	4,75E+04	1,58E+04	2,77E+01
trichloroéthylène	20				3,50E+01	4,43E+01	4,43E+04	2,22E+03		1,11E+05	4,43E+04	1,14E+03	1,11E+05	4,43E+04	1,08E+01

Substance	valeur guide air intérieur VGAI de l'AFSSET (µg/m3) long terme effet cancérigène correspondant excès de risque de 10-5	valeur guide air intérieur VGAI de l'AFSSET (µg/m3) long terme effet non cancérigène (exp. > 1 an)	valeur guide de l'OMS (µg/m3) pour exposition chronique (24h/j, 1 an)	Emissions liées à une installation de valorisation ou de destruction thermique de biogaz, site disposant de 3 types d'installation : moteur (groupe électrogène)	concentration de la substance (mg/m3)	concentration de la substance (mg/m3)	concentration de la substance (µg/m3)	ratio X/ VGAI de l'AFSSET, effet cancérigène	ratio X/ VGAI de l'AFSSET ou valeur guide de l'OMS , effet non cancérigène	ratio X/°environn ent local témoin extérieur (OQAI, 2008) - min*	ratio X/°environne nt local témoin extérieur (OQAI, 2008) - médiane*	ratio X/°environn ent local témoin extérieur (OQAI, 2008) - max*	ratio X/°conc. environnement local témoin intérieur (OQAI, 2008) - min* ou valeur en Europe citée dans AFSSET (2009) pour le naphthalène	ratio X/°conc. environnement local témoin intérieur (OQAI, 2008) - médiane*	ratio X/°conc. environnement local témoin intérieur (OQAI, 2008) - max* ou valeur en Europe citée dans AFSSET (2009) pour le naphthalène
mercure					2,40E-03	1,78E-02	1,78E+01								
naphthalène		10			8,28E-03	6,13E-02	6,13E+01		6,13E+00				6,13E+01		1,53E+01
fluoranthène					1,41E-04	1,04E-02	1,04E+00								
benzo(a)pyrène					9,00E-06	6,67E-05	6,67E-02								

Substance	valeur guide air intérieur VGAI de l'AFSSET (µg/m3) long terme effet cancérigène correspondant excès de risque de 10-5	valeur guide air intérieur VGAI de l'AFSSET (µg/m3) long terme effet non cancérigène (exp. > 1 an)	valeur guide de l'OMS (µg/m3) pour exposition chronique (24h/j, 1 an)	Emissions liées à une installation de valorisation ou de destruction thermique de biogaz, site disposant de 3 types d'installation : chaudière de chauffage central	concentration de la substance (mg/m3)	concentration de la substance (mg/m3)	concentration de la substance (µg/m3)	ratio X/ VGAI de l'AFSSET, effet cancérigène	ratio X/ VGAI de l'AFSSET ou valeur guide de l'OMS , effet non cancérigène	ratio X/°environn ent local témoin extérieur (OQAI, 2008) - min*	ratio X/°environne nt local témoin extérieur (OQAI, 2008) - médiane*	ratio X/°environn ent local témoin extérieur (OQAI, 2008) - max*	ratio X/°conc. environnement local témoin intérieur (OQAI, 2008) - min* ou valeur en Europe citée dans AFSSET (2009) pour le naphthalène	ratio X/°conc. environnement local témoin intérieur (OQAI, 2008) - médiane*	ratio X/°conc. environnement local témoin intérieur (OQAI, 2008) - max* ou valeur en Europe citée dans AFSSET (2009) pour le naphthalène
mercure					1,00E-03	6,41E-03	6,41E+00								
naphthalène		10			1,39E-01	8,92E-01	8,92E+02		8,92E+01				8,92E+02		2,23E+02
fluoranthène					1,37E-03	8,76E-03	8,76E+00								
benzo(a)pyrène					9,00E-06	5,77E-05	5,77E-02								

Légende : les cellules sur fond jaune indiquent les substances traitées

ANNEXE G

Note de calcul des surpressions et débits à travers la couverture avec le logiciel COMSOL

1) Contexte

Dans le cadre du stockage du CO₂ en profondeur (>1000 m) et à long terme (>1000 ans), il est nécessaire d'évaluer les risques de fuites à long terme liés à un tel système. Dans le cadre de cette note, nous évaluons les fuites de CO₂ à travers un recouvrement simplifié, constitué de 2 couches de terrain : une couche marno-argileuse (« caprock ») relativement imperméable d'environ 100 m d'épaisseur au toit immédiat du réservoir, puis une « couche » plus perméable de type calcaire d'environ 1400 m d'épaisseur.

Les conditions initiales seront les suivantes : température de surface : 15°C ; température de fond (à 1500 m de profondeur) : 60°C ; pression hydrostatique de fond : 15 MPa (150 bars) ; gradient géothermique : 30°C/km ; gradient de pression : 10 MPa/km.

2) Stratégie de modélisation et équations principales

L'estimation des débits de fuite de CO₂ est faite par modélisation. Nous avons préalablement utilisé le logiciel FLA2D pour faire cette estimation. La confrontation des résultats avec ceux obtenus par un modèle analytique [Radilla, 2010] a mis en évidence que le logiciel FLAC2D n'est pas adapté à nos besoins (imprécisions des résultats liée à la nécessité de considérer un état initial non totalement saturé en eau, temps de calcul très important lié à la méthode de résolution par différence finie). Cela nous a conduit à opter pour une autre approche numérique en choisissant de faire nos simulations avec le logiciel COMSOL qui s'est avéré plus efficace et plus performant.

2.1) Description général du logiciel COMSOL

Le logiciel COMSOL est dédié à la simulation en 1D, 2D ou 3D des phénomènes physiques à base d'équations aux dérivées partielles (www.comsol.com). Il est conçu pour résoudre des problématiques multiphysiques : l'utilisateur sélectionne les équations nécessaires à la description de son application (en modifiant à son gré les termes des équations retenues), puis choisit de résoudre simultanément (couplage fort) ou l'un après l'autre (couplage faible) les différents processus. La résolution des équations se fait en régime stationnaire ou transitoire par la méthode des éléments finis. Le choix du solveur et du préconditionneur et des paramètres de convergence se fait en fonction du type de problèmes (linéaire / non linéaire ; statique / dynamique).

Dans le cadre de ce projet, nous avons étudié les modèles physiques disponibles pour décrire la mécanique des structures, l'écoulement des fluides, les transferts de chaleur. Ces modèles peuvent être couplés en introduisant des relations complémentaires entre les variations mécaniques, hydrauliques et thermiques [Freeman et al, 2008]. Les modèles non disponibles peuvent en théorie être implémentés par l'utilisateur.

En ce qui concerne les écoulements de fluides, COMSOL inclut les équations de Navier-Stokes (pour les fluides incompressibles) ; les équations de Brinkman (pour décrire les écoulements rapides dans les milieux poreux) ; la loi de Darcy (pour décrire les écoulements lents dans les milieux poreux); les équations de Richards (pour les écoulements dans les milieux à saturation variable). Les équations d'écoulement peuvent être posées et résolues pour un ou plusieurs fluides [Bjornara et Aker, 2008].

2.2) Hypothèses de calcul

Les hypothèses communes aux calculs qui suivent sont :

- La géométrie du modèle est simplifiée en considérant une colonne verticale constituée de 2 couches de terrain : une couverture relativement imperméable localisée au toit immédiat du réservoir (de 100 m d'épaisseur dans le cas de référence) et d'un recouvrement plus perméable (de 1400 m d'épaisseur dans le cas de référence) ; la base de la couverture est donc à 1500 m de profondeur.
- Le réservoir n'est pas pris en compte explicitement. Son effet est modélisé en imposant à la base de la couverture (soit au toit du réservoir) une surpression $\Delta P_{CO_2} = P_{CO_2} - 15 \text{ MPa}$ (15 MPa est la pression hydrostatique à la base de la couverture, soit le toit du réservoir). Cette surpression est supposée constante pendant toute la durée des simulations réalisées (à savoir au minimum 1000 ans ici). Cette approche est très sécuritaire ; on a pu montrer, en effet, que la surpression de CO_2 chute rapidement après la fin de la phase d'injection. Une variante supplémentaire, supposant une surpression variable, permettra d'évaluer les limites de cette hypothèse.
- Les pores sont initialement saturés en eau. L'eau et le CO_2 s'écoulent selon les lois de Darcy généralisée basées sur les concepts de perméabilité relative et de pression capillaire définis ci-après, ainsi que les données d'entrée nécessaires.
- On considère une évolution linéaire de la température et de la pression avec la profondeur, soit un gradient géothermique de $30^\circ\text{C}/\text{km}$ et un gradient hydrostatique de $10 \text{ MPa}/\text{km}$.
- En conséquence, la variabilité de la masse volumique, de la compressibilité et de la viscosité du CO_2 avec la pression P et la température T (ainsi que la variabilité de la viscosité de l'eau), sont prises en compte uniquement en considérant que ces paramètres sont des fonctions de la profondeur. Le système d'équations définissant les écoulements (établi en considérant que les propriétés des fluides restent constantes) n'a pas été modifié.
- L'eau et le CO_2 sont considérés non miscibles dans les simulations (ce qui n'est pas conforme à la réalité). L'impact de cette dernière hypothèse devra être évalué et une nouvelle série de modélisations est en cours pour intégrer la miscibilité des fluides.

2.3) Principes du modèle d'écoulement biphasique dans COMSOL

La stratégie consiste à modéliser un milieu partiellement saturé à deux pressions (liquide et gaz) dans lequel l'écoulement est gouverné aussi bien par la gravité que par des effets capillaires. Les formations rocheuses sont naturellement initialement 100% saturées en eau mais deviennent partiellement saturées (écoulement biphasique) en présence du CO_2 . On suppose que les pores du milieu sont complètement remplis par les 2 fluides que les saturations en liquide (w) et en gaz (n_w) sont reliées par l'équation (1).

$$S_w + S_{nw} = 1 \quad (1)$$

On définit la saturation résiduelle en eau S_w^{res} , c'est-à-dire l'eau qui est liée à la roche et qui n'est pas disponible pour l'écoulement.

On définit la saturation effective en eau Se_w , le lien entre saturation S_w et saturation effective Se_w étant :

$$S_w = S_w^{res} + (1 - S_w^{res}) \times Se_w \quad (2)$$

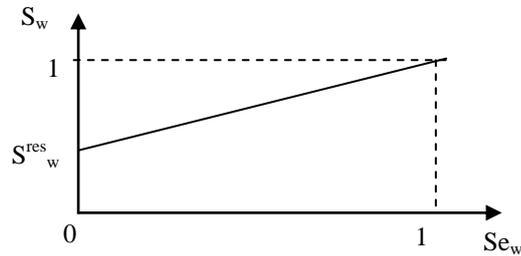


Figure 1 : Relation entre Se_w et S_w (on a toujours $S_w \geq S_w^{res}$; pour $S_w = S_w^{res}$ la saturation effective Se_w est nulle, c'est-à-dire que toute l'eau présente est liée à la roche)

On a par ailleurs considéré que la saturation résiduelle en gaz (S_w^{res}) est nulle (ce qui signifie que le gaz n'a pas besoin d'atteindre une certaine valeur de saturation pour commencer à s'écouler). Cette hypothèse est sécuritaire mais pourra être discutée ultérieurement. De même, nous avons donc négligé ici la notion de « pression d'entrée », qui est parfois utilisée en modélisation pour désigner un seuil de surpression en-deçà duquel le gaz est supposé ne pas pouvoir pénétrer le milieu argileux, à cause de la forte pression capillaire due à la taille très réduite des pores. Avec les hypothèses que nous avons prises, la surpression initiale de CO_2 est toutefois supérieure à nombre de valeurs de pression d'entrée que l'on trouve dans la littérature.

La pression macroscopique de chaque constituant α (eau ou CO_2), provoque un écoulement selon la loi de Darcy :

$$q_\alpha = - \frac{\kappa_{int} \cdot kr_\alpha}{\alpha} \nabla (p_\alpha + \rho_\alpha \cdot g \cdot z) \quad (3)$$

où :

- p_α est la pression du fluide α (Pa). La différence de pression ($p_{CO_2} - p_{eau}$) est la pression capillaire (p_c)
- κ_{int} est le tenseur de perméabilité intrinsèque (m^2) ;
- kr_α est la perméabilité relative du fluide α ,
- ρ_α est la masse volumique du fluide α (kg/m^3) ;
- μ_α est la viscosité dynamique du fluide α (Pa.s).

Nous verrons plus loin que p_c et kr_α évoluent en fonction de Se_w selon la loi empirique de Van Genuchten.

Les équations de conservation pour écoulement biphasique s'écrivent (ces équations prennent en compte la compressibilité des fluides) :

$$\theta_s \left[\frac{\theta_w}{K_w} \frac{\partial p_w}{\partial t} + \frac{\partial Se_w}{\partial t} \right] + \nabla \left[- \frac{\kappa_{int} \cdot kr_w}{\mu_w} \nabla (p_w + \rho_w \cdot g \cdot z) \right] = 0 \quad (4)$$

$$\theta_s \left[\frac{\theta_{nw}}{K_{nw}} \frac{\partial p_{nw}}{\partial t} + \frac{\partial Se_{nw}}{\partial t} \right] + \nabla \left[- \frac{\kappa_{int} \cdot kr_{nw}}{\mu_{nw}} \nabla (p_{nw} + \rho_{nw} \cdot g \cdot z) \right] = 0 \quad (5)$$

où :

- θ_s est la porosité totale ;
- θ_w and θ_{nw} sont les fractions volumique pour l'eau et le CO₂ ($\theta_{eau} + \theta_{CO_2} = \theta_s$) ;
- K_w et K_{nw} sont les compressibilités de l'eau et du CO₂ [MPa] ;
- kr_w et kr_{nw} sont les perméabilités relatives en eau et en CO₂ [m²] ;
- κ_{int} est la perméabilité intrinsèque du milieu
- z est la profondeur [m].

Pour résoudre ce système d'équations, des relations supplémentaires doivent être définies entre les variables. Le phénomène d'écoulement biphasique est étudié à l'aide d'un modèle de perméabilité relative de Van Genuchten [1980] , représenté par les équations suivantes :

$$Se_{eau} = \frac{1}{\left(1 + (p_c/P_0)^{\frac{1}{1-a}} \right)^a} \quad (6)$$

$$kr_{eau} = Se_{eau}^b \left(1 - \left(1 - Se_{eau}^{\frac{1}{a}} \right)^a \right)^2 \quad (7)$$

$$kr_{CO_2} = (1 - Se_{eau})^c \left(1 - Se_{eau}^{\frac{1}{a}} \right)^{a^2} \quad (8)$$

P_0 la résistance capillaire, a, b et c sont les 4 paramètres nécessaires comme données d'entrée à ce modèle de Van Genuchten.

3) Données d'entrée

3.1) Propriétés des fluides

La masse volumique, la viscosité dynamique et du module de compressibilité des 2 fluides considérés (eau, CO₂) évoluent en fonction des conditions de pression et de température. Ces évolutions sont particulièrement marquées dans le cas du CO₂ qui passe d'un état supercritique (dans le réservoir) à un état gazeux (lorsque qu'il resurgit en surface).

Dans le cas des stockages de CO₂, on observe approximativement les variations de température et de pression suivantes :

Tmin=15°C (en moyenne en surface) = 288 K < **T** < Tmax=60°C (à 1500m de profondeur)
= 333 K, soit un gradient thermique de 0,03 °C/m

Pmin=0,1MPa (en surface) = 1bar < **P** < Pmax=20 MPa (pression d'injection) = 200 bars

Nous nous sommes appuyés sur l'article [Fenghour et al., 1997] pour préciser les variations de la viscosité dynamique du CO₂. Cet article rassemble des données pour 200 K < T < 1500 K et pour 0.1 < P < 300 MPa. Nous avons construit la Figure 2 à partir de ces données.

P [MPa]	T [K]	μ [1e-6 Pa.s]
0,1	288	14,438
1	291	14,678
2	294	15,034
3	297	17,775
4	300	16,000
5	303	16,780
6	306	17,910
7	309	37,118
8	312	38,445
9	315	37,312
10	318	36,435
11	321	39,286
12	324	43,664
13	327	45,646
14	330	46,348
15	333	47,188
16	333	50,216
17	333	53,244
18	333	55,947
19	333	58,325

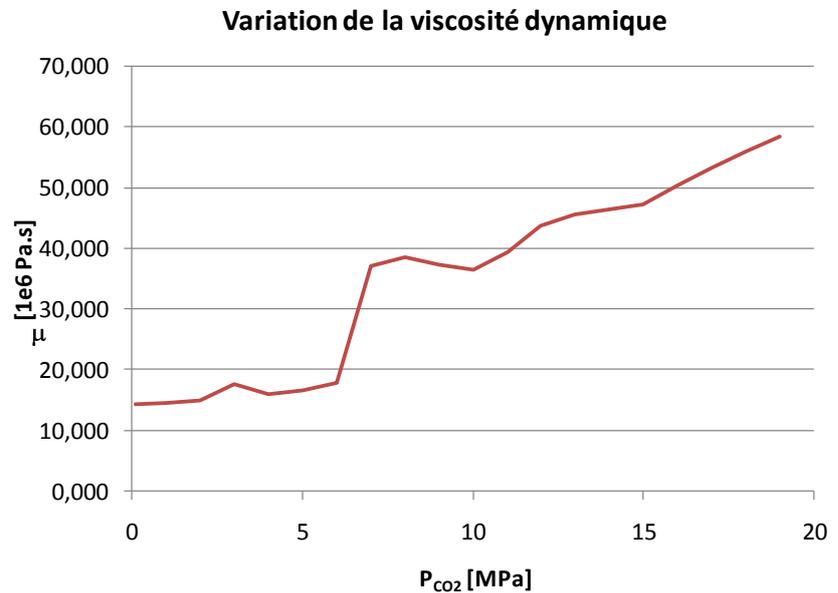


Figure 2 : Variation de la viscosité du CO₂ en fonction des conditions de pression et de température (d'après [Fenghour et al., 1997])

L'article [Likhachev, 2003] propose une relation donnant la viscosité de l'eau en fonction de la pression et de la température pour 273 K < T < 463 K et pour 0.1 < P < 25 MPa.

$$\mu = \mu_0 \times \exp[a \times P + (E - b \times p) / R \times (T - \theta - c \times P)] \quad (10)$$

avec : $\mu_0 = 2,406 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$; $E = 4,753 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $a = 4,42 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$; $b = 9,565 \cdot 10^{-4} \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$;

$R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $c = 1,240 \cdot 10^{-2} \text{ K.bar}^{-1}$; $\theta = 139,7 \text{ K}$.

D'après cette relation, il apparaît que la viscosité de l'eau est peu sensible à la variation de pression d'eau pour des températures variant de 0 à 100°C (les écarts sont de 1% au maximum-Figure 3a). Pour notre application, on peut donc se contenter de faire varier la viscosité de l'eau avec la température, donc de la profondeur si on suppose $T(^{\circ}\text{C}) = 3 \cdot (z/100) + 15$, où z est la profondeur (Figure 3b).

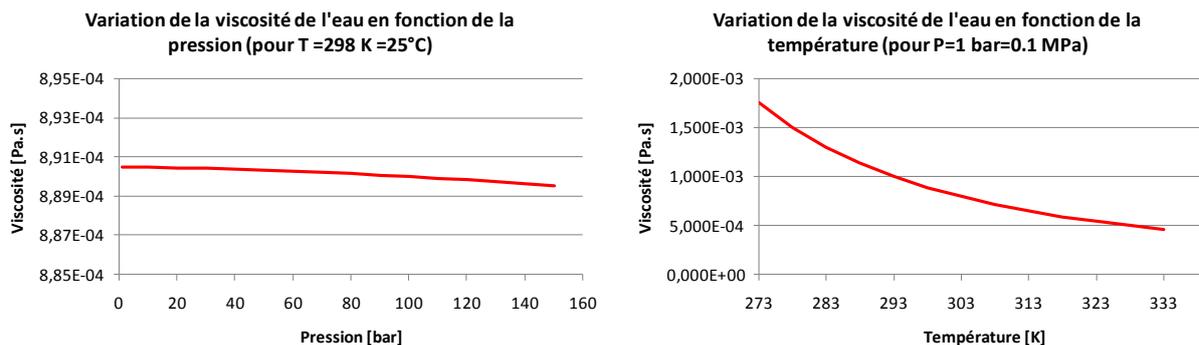


Figure 3 : Variation de la viscosité de l'eau en fonction des conditions de pression et de température (d'après [Likhachev, 2003])

Le site web « <http://www.carbon-dioxide-properties.com/> » (Free CO₂ properties on line) permet également d'obtenir les variations de la densité et du module de compressibilité du CO₂ avec la pression et la température. La variation de la masse volumique est représentée en Figure 4.

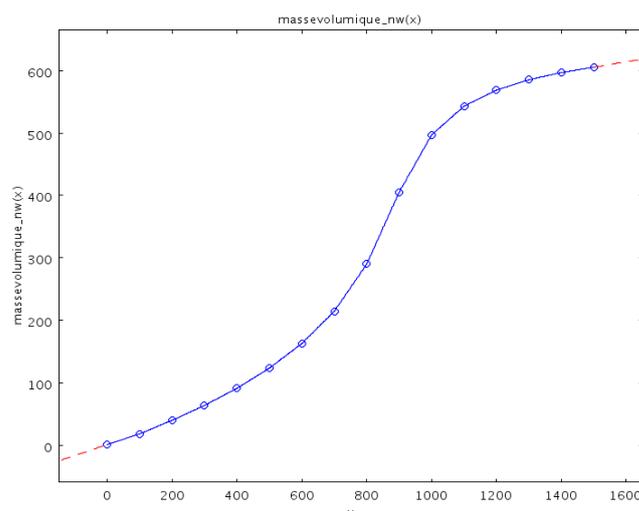


Figure 4 : Variation de la masse volumique du CO₂ (kg/m³) en fonction de la profondeur

Nous avons négligé la variation de la compressibilité et de la masse volumique de l'eau en choisissant $\rho_{\text{eau}} = 10^3 \text{ kg/m}^3$ et $K_{\text{eau}} = 2.10^9 \text{ Pa}$.

3.2) Propriétés de la couverture et du recouvrement

Nous avons défini un cas de référence, inspiré de données réelles, mais dans une logique relativement générique, sans chercher à représenter un cas de stockage spécifique. Nous avons ainsi choisi les paramètres suivants :

- pour la couverture peu perméable : $\theta_s = 0,06$; $\theta_{r,\text{eau}} = 0,02$; $\kappa_{\text{int}} = 10^{-17} \text{ m}^2$;
- pour le recouvrement plus perméable : $\theta_s = 0,1$; $\theta_{r,\text{eau}} = 0,03$; $\kappa_{\text{int}} = 10^{-14} \text{ m}^2$;

La pression capillaire P_0 , et les paramètres de van Genuchten a , b et c définissent les relations (6), (7) et (8) entre les perméabilités relatives, la pression capillaires et la saturation effective en eau.

Nous avons fait d'autres hypothèses :

- La valeur de la résistance capillaire P_0 a été ajustée en fonction de la valeur de perméabilité intrinsèque en prenant une forte valeur pour la couverture peu perméable ($P_0 = 1,5 \cdot 10^6$ Pa) et une plus faible valeur pour le recouvrement plus perméable ($P_0 = 4,0 \cdot 10^5$ Pa). Pour l'étude de sensibilité présentée ci-après, la résistance capillaire P_0 (et la porosité) évoluent corrélativement à la perméabilité (Tableau 1) ;

Modalité de calcul	Cas minimum	Cas de référence	Cas maximum
Perméabilité intrinsèque de la couverture	10^{-18} m^2	10^{-17} m^2	10^{-16} m^2
Résistance capillaire P_0 de la couverture	15 MPa	1,5 MPa	0,15 MPa
Porosité de la couverture	0,03	0,06	0,10

Tableau 1 : Evolution des paramètres intrinsèques de la couverture pour l'étude de sensibilité (hypothèse INERIS)

- Les paramètres a , b et c viennent d'ajustements réalisés à partir de mesures faites sur les argilites de Meuse-Haute-Marne pour l'Andra ($a = 0,33$, $b = 0,5$, $c = 1,7$ pour la couverture peu perméable - Figure 5) et sur le calcaire du massif de Lavoux ($a = 0,5$, $b = 0,5$, $c = 0,9$ pour le recouvrement plus perméable - Figure 6). Ces paramètres restent inchangés pour les variations considérées de perméabilité dans l'étude de sensibilité ci-après.

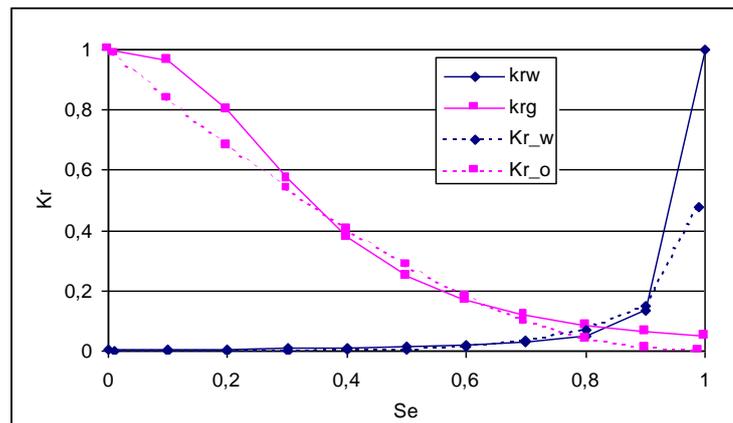


Figure 5 : Calage des perméabilités relatives (en ordonnée) en fonction de la saturation effective en eau (en abscisse) à partir de mesures faites sur l'argilite de Meuse-Haute-Marne (données Andra)

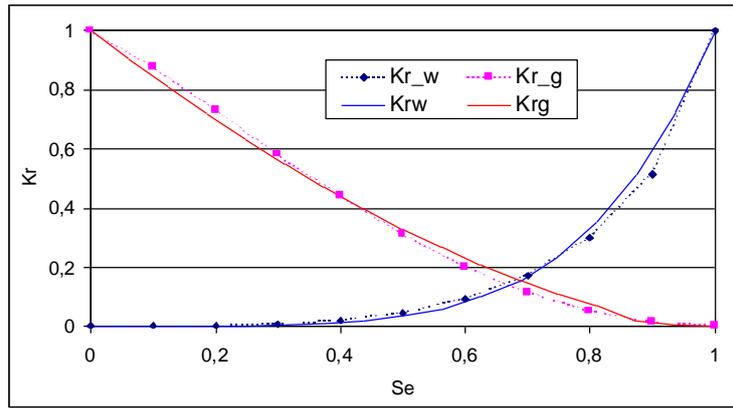


Figure 6 : Calage des perméabilités relatives (en ordonnée) en fonction de la saturation effective en eau (en abscisse) à partir de mesures faites sur le calcaire de Lavoux (données IFP)

4) Résultats numériques et étude de sensibilité

Pour le cas de référence (hauteur couverture = 100 m, perméabilité intrinsèque = 10^{-17} m^2 , surpression de CO_2 imposé au toit du réservoir = 1 MPa) le **débit massique en régime permanent à l'interface couverture/recouvrement est de $0.38 \text{ kg}\cdot\text{an}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$** (soit un total de $0,12 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ si l'on suppose une zone d'influence de 10 km^2) et un délai d'arrivée de CO_2 en surface de 1188 ans.

Huit autres variantes ont été définies pour mener à bien une première étude de sensibilité, en faisant varier la surpression, l'épaisseur et la perméabilité de la couverture (voir tableau 2). Ainsi, par exemple, la valeur de perméabilité de 10^{-17} m^2 choisie ci-dessus peut être considérée comme prudente : la perméabilité de certaines roches argileuses fortement compactées à grande profondeur est encore plus faible (près de 10^{-21} m^2 pour les argilites étudiées par l'Andra dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute Marne), en supposant toutefois l'absence d'hétérogénéités. Bouc et al (2010) indiquent par exemple une variation possible de 10^{-21} à 10^{-16} m^2 .

Les paramètres calculés pour chaque modalité de calcul sont :

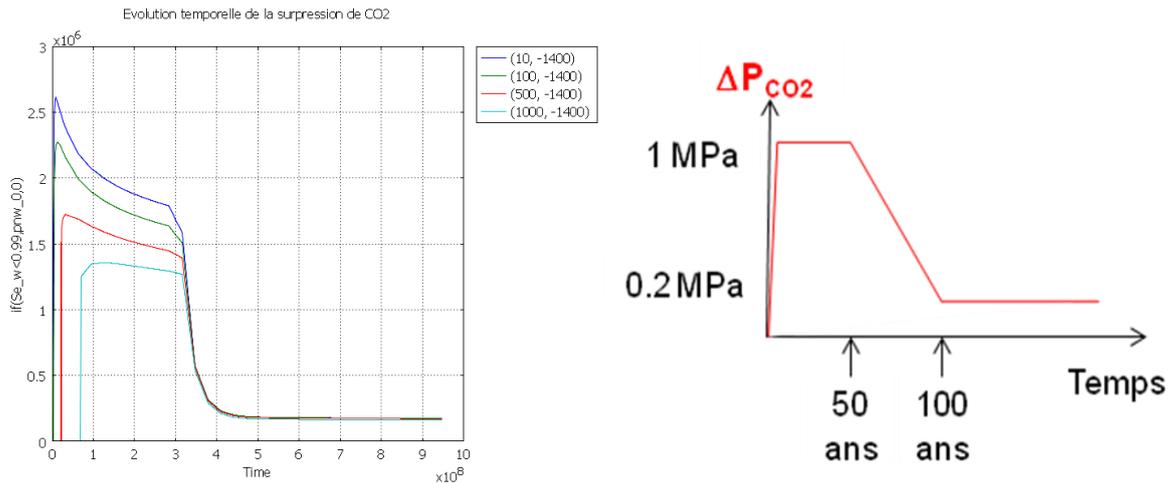
- t_{CO_2} : temps nécessaire pour que la première bulle de CO_2 arrive en surface
- q_{CO_2} : débit massique de CO_2 à l'interface couverture/recouvrement ($z = 1400 \text{ m}$)

	Minimum			Réf	Supérieur			Extreme / Max		Unité
Surpression	0,5	1	1	1	2,5	1	1	5	1	MPa
Epaisseur	100	50	100	100	100	200	100	100	400	m
Perméabilité	10^{-17}	10^{-17}	10^{-18}	10^{-17}	10^{-17}	10^{-17}	10^{-16}	10^{-17}	10^{-17}	m^2
t_{CO_2}	2345	586	300000	1188	285	2250	125	122	2757	ans
q_{CO_2}	0,04	0,53	0,0002	0,38	5,03	0,30	143	25,9	0,28	$\text{kg}/\text{an}/\text{m}^2$

Tableau 2 : Résultats de débits et de temps d'arrivée en surface pour la migration à travers la couverture – cas de référence et 8 variantes

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ainsi qu'en figure 9 ci-après. On constate par exemple qu'avec une perméabilité plus faible (10^{-18} m^2) le débit serait environ 1000 fois moindre.

Les calculs ci-dessus sont réalisés en supposant une surpression constante. En réalité, en fin de phase d'injection la pression va diminuer selon la courbe ci-dessous. Ce point a été pris en compte dans une modélisation supplémentaire, et on peut en déduire qu'à long terme le débit de CO_2 en surface sera plus faible (la modélisation montre un débit environ 200 fois plus faible, pour un temps d'arrivée du CO_2 en surface environ 5 fois plus long):



*Figure 7 : Variation de la surpression en CO_2 au toit du réservoir :
 A gauche, résultat de modélisation pour une injection de 1Mt/an pendant 10 ans ;
 chaque courbe représente l'évolution en 4 points situés à 10, 100, 500 et 1000
 mètres du lieu d'injection ; le domaine modélisé est long de 10 km.
 A droite, schématisation retenue pour la suite de l'étude (50 ans d'injection,
 évolution supposée uniforme sur l'ensemble de la zone d'influence)*

Par ailleurs, le couplage avec la mécanique n'est pas pris en compte pour l'instant (son influence est a priori faible sur le présent cas d'étude). Une autre amélioration possible sera d'ajouter les processus de diffusion.

5) Benchmark - Intercomparaison

Ces résultats, obtenus avec le logiciel COMSOL, ont été comparés à ceux obtenus par une approche analytique développée par G.Radilla (Arts et Métiers Paris Tech). Il a développé son modèle parallèlement, avec pour seules données de départ les hypothèses et conditions aux limites données au § 1 ci-dessus.

Bien que plus simples que les simulations numériques, ces calculs permettent néanmoins de vérifier la pertinence des résultats obtenus avec les modèles précédents.

Le calcul de la masse volumique Z du CO_2 en fonction de la pression P et de la température T s'appuie sur une équation d'état, l'équation de Duan (Duan et al., 1992), développée pour les fluides supercritiques. De nombreuses références de la littérature utilisent cette équation pour le cas du CO_2 .

La masse volumique du CO₂ est donnée par le rapport entre sa masse molaire M et son volume V. La masse molaire étant une constante, il suffit donc de connaître V en fonction de P et T ce qui est donné par l'équation de Duan qui s'écrit (Duan et Sun, 2003) :

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{a_1 + a_2/T_r^2 + a_3/T_r^3}{V_r} + \frac{a_4 + a_5/T_r^2 + a_6/T_r^3}{V_r^2} + \frac{a_7 + a_8/T_r^2 + a_9/T_r^3}{V_r^4} + \frac{a_{10} + a_{11}/T_r^2 + a_{12}/T_r^3}{V_r^5} + \frac{a_{13}}{T_r^3 V_r^2} \left(a_{14} + \frac{a_{15}}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{a_{15}}{V_r^2} \right)$$

avec

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad V_c = \frac{RT_c}{P_c}$$

Note : dans cette équation, les constantes spécifiques au CO₂ sont (Duan et Sun, 2003) :

$a_1=0,0899288497$; $a_2=-0,494783127$; $a_3=0,0477922245$; $a_4=0,0103808883$; $a_5=-0,0282516861$;
 $a_6=0,0949887563$; $a_7=0,00052060088$; $a_8=-0,000293540971$; $a_9=0,00177265112$; $a_{10}=-0,0000251101973$;
 $a_{11}=0,0000893353441$; $a_{12}=0,0000788998563$; $a_{13}=-0,0166727022$; $a_{14}=1,398$; $a_{15}=0,0296$.

La figure 8 schématise ainsi la position du front de CO₂ au sein de la couverture, encore appelée drainage de l'eau par le CO₂. Il faut noter que la progression de ce front ne peut avoir lieu que si la surpression est supérieure au saut de pression capillaire. Ce dernier dépend des caractéristiques du milieu poreux (pression capillaire et perméabilités relatives) et notamment de sa saturation, calculées en utilisant les relations de van Genuchten. Les mêmes paramètres a, b, c et Po que pour le modèle COMSOL ont été pris.

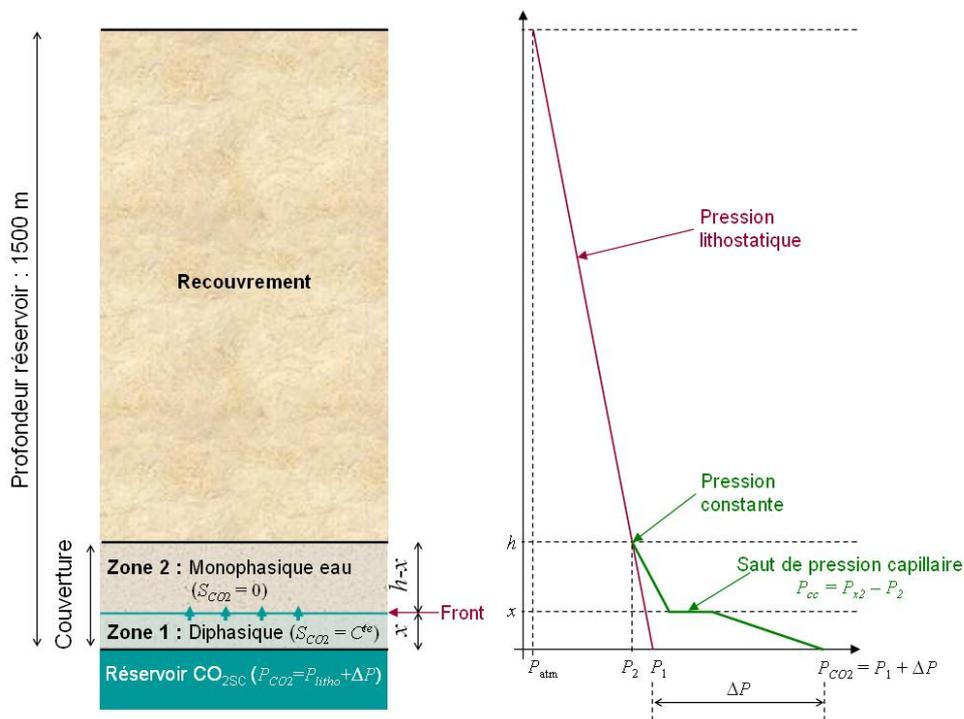


Figure 8. Schéma de l'écoulement de CO₂ à travers la couverture et profil de pression correspondant (Radilla, 2010)

Cette comparaison donne des résultats bien très concluants : 6 résultats sur 18 donnent lieu à des écarts numériques/analytiques inférieurs à 30%, 12 sur 18 à des écarts inférieurs à un facteur 2 (le débit modélisé par COMSOL devient toutefois 8 fois plus important que l'approche analytique lorsque la perméabilité varie autour du cas de référence).

	Minimum			Réf	Supérieur			Extreme / Max		Unité
Surpression	0,5	1	1	1	2,5	1	1	5	1	MPa
Épaisseur	100	50	100	100	100	200	100	100	400	m
Perméabilité	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹⁷	m ²
t _{CO2} INERIS	2345	586	300000	1188	285	2250	125	122	2757	ans
q _{CO2} INERIS	0,04	0,53	0,0002	0,36	5,03	0,30	143	25,9	0,28	kg/an/m ²
Tps A&M	4075	347,4	366200	1081,3	231,3	3083,8	54,8	90,06	7885,4	ans
Débit A&M	0,045	0,443	2,57E-05	0,292	2,13	0,216	16,86	6,76	0,177	kg/an/m ²
Rapport T	1,7	0,6	1,2	0,9	0,8	1,4	0,4	0,7	2,9	-
Rapport Q	0,9	1,3	7,8	1,3	2,5	1,4	8,9	4,0	1,6	-

Tableau 2 : Benchmark : Comparaison des résultats de modélisation pour la migration à travers la couverture – cas de référence et 8 variantes

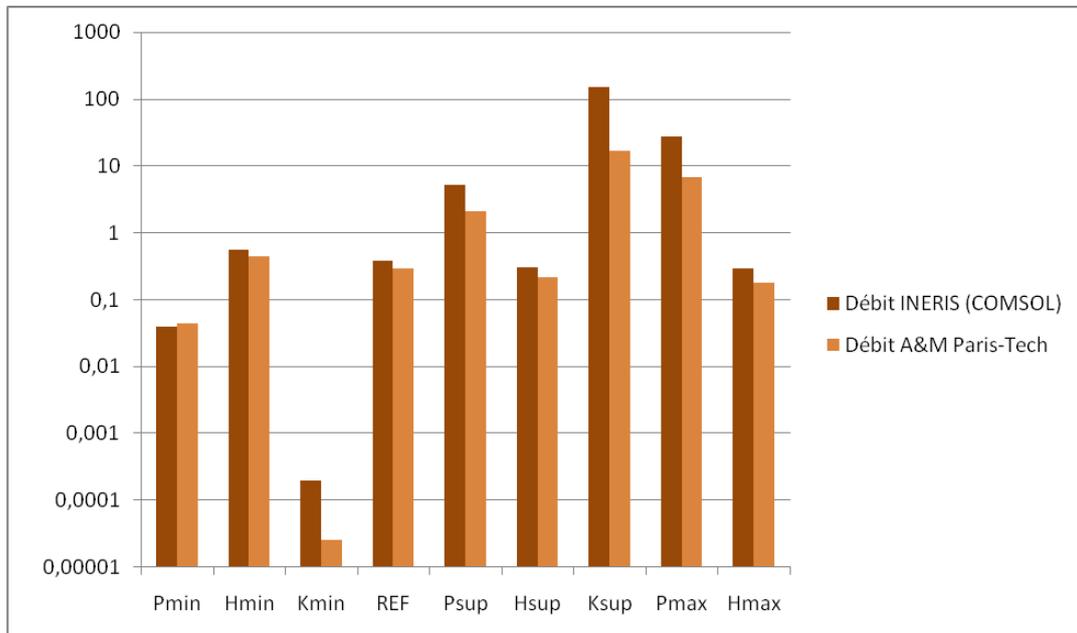


Figure 9. Benchmark : Comparaison des résultats de modélisation pour la migration à travers la couverture – cas de référence et 8 variantes

6) Enseignements :

Les variantes réalisées montrent que les résultats sont très sensibles :

- à la suppression de CO₂ imposée à la base de la couverture (rappelons que cette dernière a été ici supposée constante et uniforme, alors qu'en réalité elle baisse lorsqu'on s'éloigne du puits, et elle diminuera à la fin de la période d'injection).
- à la valeur de la perméabilité intrinsèque de la couverture et aux données qui y sont corrélées (porosité, résistance capillaire du matériau)

Assez logiquement, on démontre que l'ensemble du processus (temps, débit) est gouverné par ce qui se passe au niveau de la couverture imperméable : c'est là que le débit est limité, et le temps de transfert dans les recouvrements supérieurs est peu important.

Nous avons également mis en évidence que les résultats sont également sensibles à certains paramètres du milieu que l'on connaît encore mal. Par exemple, ils sont très sensibles à la valeur de la saturation initiale en CO₂ (comme nous l'avons vu avec un autre logiciel FLAC, notamment dans la gamme [0.99;1]). Elle s'explique par la relation entre la perméabilité relative au gaz et la saturation effective en eau, cette perméabilité variant de plusieurs ordres de grandeur lorsque la saturation effective en eau varie de 0,999 à 1. Or les calculs montrent que pendant le transfert du CO₂ du réservoir vers la surface, la saturation effective en eau dans le caprock reste proche de 1⁸⁰. On peut donc légitimement s'interroger sur les limites du modèle utilisé pour calculer pressions capillaires et perméabilités relatives dans la gamme de saturation [0.99;1].

En particulier, il est utile d'étudier plus en détail les modalités d'entrée du CO₂ au sein des argiles, susceptible de suggérer dans certains cas une « pression d'entrée », et gouvernée *a priori* par les forces capillaires. La relation $P_c(S_w)$ étant extrapolée de données expérimentales, des mesures spécifiques seraient utiles à ce stade pour des argiles. Cette valeur est-elle effectivement égale à 1 initialement (avant l'arrivée du front de CO₂) ? Pour répondre à cette question il conviendrait peut-être de considérer le CO₂ présent initialement à l'état de trace, la dissolution du CO₂ supercritique dans l'eau, mais aussi les autres gaz potentiellement présents.

Comme déjà signalé, il faudra compléter cette modélisation par un couplage complet avec les phénomènes mécaniques. Par ailleurs, deux questionnements apparaissent, liés à la dissolution du CO₂ dans l'eau, qui a ici été négligée :

- Quel est l'influence de la miscibilité des fluides sur les évolutions des différentes variables ?
- Pour de fortes valeurs de saturation en eau, les phénomènes de diffusion ne jouent-ils pas un rôle important, par exemple pour initier la pénétration du CO₂ dans l'argile ? Il est probable qu'une fois le front de CO₂ établi, la diffusion aura un rôle négligeable (par rapport à la loi de Darcy) sur le débit de migration, sauf toutefois en cas de perméabilité très faible et sauf lors des phénomènes transitoires, par exemple avant l'établissement d'un débit en surface.

⁸⁰ La saturation en dans les recouvrements supérieurs, elle, est plus faible ; ce qui donne une perméabilité relative au CO₂ plus faible, d'où le même débit dans la couverture et la recouvrement, puisque le débit dépend du produit de la perméabilité relative (plus faible) par la perméabilité intrinsèque (plus forte).

7) Références

Bjornara T. and Aker E., 2008: « Comparing Equations for Two-Phase Fluid Flow in Porous Media », COMSOL Conferences 2008 Boston & Hannover.

Fenghour A., Wakeham W. A. et Vesovic V., 1998 : « The viscosity of carbon dioxide », J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 27, N°1.

Freeman T., R. Chalaturnyk, and I. Bogdanov, 2008 : “Fully Coupled Thermo-Hydro-Mechanical Modeling by COMSOL Multiphysics, with Applications in Reservoir Geomechanical Characterization”, COMSOL Conferences 2008 Boston & Hannover.

Likhachev, 2003 : « Dependence of Water Viscosity on Temperature and Pressure », Technical Physics, Vol. 48, No. 4, 2003, pp. 514–515. Translated from Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, Vol. 73, No. 4, 2003, pp. 135–136.

Radilla G. (2010). Modélisation et évaluation des risques de fuite de CO2 dans les stockages géologiques profonds. Rapport, Arts et Métiers ParisTech, 19 p.

Thoraval, 2006 : « Impact mécanique d'un stockage de CO2 dans un aquifère du bassin parisien - Contribution au programme ANR GEOCARBONE PICOREF », rapport INERIS référencé INERIS-DRS-08 71084-04295A, 25 avril.v